



Уральский
федеральный
университет

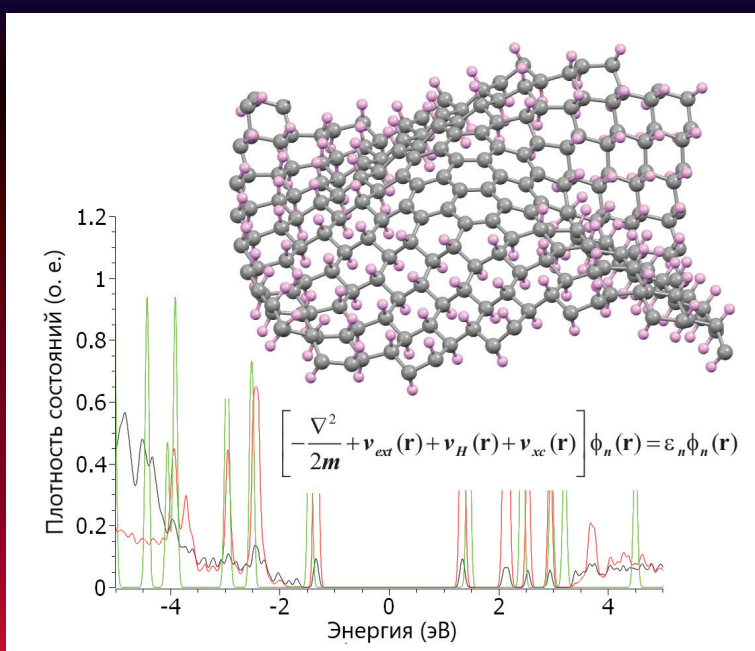
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Физико-
технологический
институт

С. ЛЭЙ
Д. В. БУХВАЛОВ
А. Ф. ЗАЦЕПИН
Т. В. ШТАНГ

ОСНОВЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

С. Лэй, Д. В. Бухвалов, А. Ф. Зацепин, Т. В. Штанг

ОСНОВЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки
11.03.04 — Электроника и наноэлектроника,
28.04.02 — Наноинженерия,
11.04.04 — Материалы микро- и наноэлектроники,
03.06.01 — Физика и астрономия

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2021

УДК 350.145(075.8)

ББК 22.31я73

О-75

Авторы:

С. Лэй, Д. В. Бухвалов, А. Ф. Зацепин, Т. В. Штанг

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, чл.-кор. РАН *А. Б. Ринкевич* (завлабораторией углеродных наноматериалов Института физики металлов УрО РАН);

д-р физ.-мат. наук, проф. *М. П. Кащенко* (завкафедрой общей физики ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»);

ст. преп. *И. В. Филатова* (кафедра иностранных языков УрФУ)

Научный редактор д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотр. *Э. З. Курмаев*

Основы и приложения теории функционала плотности : учебное пособие / С. Лэй, Д. В. Бухвалов, А. Ф. Зацепин, Т. В. Штанг ; М-во науки и высш. образования РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 64 с.

ISBN 978-5-7996-3383-7

В пособии представлены основные понятия теории функционала электронной плотности (ФЭП/DFT). Выделены особенности, обеспечивающие широкое применение данного метода в решении теоретических и прикладных задач физики конденсированного состояния.

Учебное пособие предназначено для студентов и аспирантов ФТИ УрФУ, использующих в своей учебной и научной деятельности вычислительные методы.

Библиогр.: 34 назв. Рис. 37. Табл. 3.

УДК 350.145(075.8)

ББК 22.31я73

ISBN 978-5-7996-3383-7

© Уральский федеральный
университет, 2021

Оглавление

Предисловие	4
Введение	5
1. Основы теории функционала плотности.....	7
1.1. Уравнение Шредингера	8
1.2. Приближение Хартри-Фока	9
1.3. Теорема Хоенберга-Кона	10
1.4. Уравнения Кона-Шэма.....	12
1.5. Приближение локальной плотности и приближение обобщенного градиента	13
1.6. Метод псевдопотенциальной плоской волны.....	14
Контрольные вопросы к главе 1	16
2. Применение теории функционала плотности.....	17
2.1. Физика твердого тела	17
2.2. Квантовая химия	24
2.3. Молекулярная электроника.....	25
2.4. Проводимость молекулы водорода.....	27
2.5. Фазовые превращения и свойства материалов	29
2.6. Недостатки теории функционала плотности.....	33
2.7. Примеры моделирования физических свойств твердотельных материалов	34
Контрольные вопросы к главе 2.....	59
Заключение	60
Рекомендуемый библиографический список	61

Предисловие

Настоящее учебное пособие содержит описание основ теории функционала плотности, примеры ее применения. В пособии представлены основные понятия, лежащие в основе теории функционала электронной плотности (ФЭП). Обсуждается широкое применение методов, основанных на функционале электронной плотности, для решения теоретических и прикладных задач физики конденсированного состояния. Пособие предназначено для студентов и аспирантов ФТИ УрФУ, обучающихся по направлениям подготовки 11.03.04 — Электроника и нанoeлектроника, 28.04.02 — Нанoeинженерия, 11.04.04 — Материалы микро- и нанoeлектроники, 03.06.01 — Физика и астрономия, использующих в своей учебно-исследовательской и научной деятельности вычислительные методы.

Особенностью данного учебного пособия является наличие английского и русского текста, что позволит иностранным студентам и аспирантам использовать его в своей учебно-исследовательской и научной деятельности. В то же время русскоязычные студенты имеют возможность освоить англоязычную терминологию по данному научному направлению.

Введение

Теория функционала электронной плотности является популярным подходом к первопринципным вычислениям («из первых принципов»). Данный метод является доминирующим для квантово-механического моделирования периодических систем. Благодаря повышению производительности вычислительной техники и развитию методов квантовой химии теория функционала плотности получила свое развитие и широко используется для моделирования разнообразных реальных и гипотетических систем.

Как известно, атомы состоят из ядер и электронов, структура электронных облаков определяет основные свойства вещества. Для изучения электронной структуры материалов обычно используют расчеты «из первых принципов», для которых требуется только знание химической структуры исследуемых соединений и материалов. Теория функционала плотности основана на теореме Хоэнберга — Кона. Основная идея состоит в том, чтобы можно было использовать плотность электронов для описания основного состояния молекул, атомов и твердых тел, а также получить соответствующую электронную структуру и полную энергию.

Для того чтобы увеличить размер рассматриваемых систем и упростить описание многочастичной системы, необходимо использовать определенный приближенный метод. На первом этапе мы рассматриваем ядра как неподвижные объекты, в электрическом поле которых движутся электроны. Другими словами, происходит преобразование многочастичной системы в многоэлектронную, известное как адиабатическое приближение.

Для расчетов объектов, выходящих за пределы атома водорода, многоэлектронная задача сводится к одноэлектронному приближе-



Вальтер Кон получает
Нобелевскую премию
от короля Швеции
в Стокгольме*

нию, в котором каждый электрон рассматривается как существующий в эффективном поле, создаваемом ядрами и другими электронами (уравнение Хартри — Фока). Серьезным недостатком такого приближения является игнорирование энергии корреляции между электронами с антипараллельными спинами. Различные приближения используются для учета обменно-корреляционной энергии.

Следующим шагом в развитии теории функционала плотности является теорема Хоэнберга — Кона. Основная идея данного подхода заключается в том, чтобы использовать электронную плотность для отражения свойств основного состояния молекул, атомов и твердых тел, а также можно было получить соответствующую электронную структуру и полную энергию. Однако теорема Хоэнберга — Кона не может преодолеть трудности, возникающие при рассмотрении функционала кинетической энергии во взаимодействии, поэтому предлагается уравнение Кона — Шэма.

Вальтер Кон был удостоен Нобелевской премии по химии в 1998 году за разработку теории функционала плотности (см. фото).

* <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/award-video/> (Дата обращения: 03.05.2021).

1. Основы теории функционала плотности

Теория функционала электронной плотности (ФЭП/DFT) является наиболее успешным подходом к расчету электронной структуры вещества. Его применимость варьируется от атомов, молекул и твердых тел до квантовых и классических жидкостей.

В своей первоначальной формулировке теория функционала плотности учитывает основные свойства системы, в которых плотность электронов играет ключевую роль.

С помощью ФЭП можно предсказывать значительное число физических и химических свойств: молекулярные структуры, частоты колебаний, энергию атомизации, электрические и магнитные свойства, пути реакций и т. д.

Исходная теория функционала плотности была обобщена для объяснения различных явлений и решения систем (спин-поляризованные и многокомпонентные системы), а также используется для вычисления свободной энергии при конечных температурах, сверхпроводников с электронными механизмами спаривания, релятивистских электронов, нестационарных явлений и возбужденных состояний и т. д.

Далее мы более подробно расскажем о современной теории функционала плотности и приведем несколько примеров применения данного подхода для «реалистичных систем».

1.1. Уравнение Шредингера

Конечной целью большинства подходов в физике твердого тела и квантовой химии является решение не зависящего от времени нерелятивистского уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi_i(\overline{x_1}, \overline{x_2}, \dots, \overline{x_N}, \overline{R_1}, \overline{R_2}, \dots, \overline{R_M}) = E_i \Psi_i(\overline{x_1}, \overline{x_2}, \dots, \overline{x_N}, \overline{R_1}, \overline{R_2}, \dots, \overline{R_M}),$$

где \hat{H} — гамильтониан для системы, состоящей из M ядер и N электронов:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{z_A z_B}{R_{AB}},$$

где A и B проходят значения ядер M , а i и j обозначают N электронов в системе.

Первые два члена описывают кинетическую энергию электронов и ядер, другие три представляют собой взаимодействие электростатического притяжения между ядрами и электронами, а также потенциал отталкивания из-за электрон-электронного взаимодействия и взаимодействия ядер друг с другом.

Приближение Борна — Оппенгеймера: из-за своих масс ядра движутся гораздо медленнее, чем электроны, поэтому можно рассматривать электроны как движущиеся в поле неподвижных ядер и предположить, что кинетическая энергия ядра равна нулю, а их потенциальная энергия постоянна. Таким образом, электронный гамильтониан сводится к выражению

$$\widehat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \widehat{V}_{Ne} + \widehat{V}_{ee}.$$

Решением уравнения Шредингера с \hat{H}_{elec} является произведение электронной волновой функции Ψ_{elec} и энергии электронов E_{elec} , тогда полная энергия E_{tot} является суммой E_{elec} и постоянного члена отталкивания ядра E_{nuc} :

$$\widehat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec},$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc},$$

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{z_A z_B}{R_{AB}}.$$

1.2. Приближение Хартри — Фока

Предположим, что Ψ_0 (волновая функция основного состояния) аппроксимируется как антисимметричное произведение N ортонормированных спиновых орбиталей $\psi_i(\vec{x}_1)$, каждая из которых является произведением пространственной орбитали $\phi_k(\vec{r})$ и спиновой функции $\sigma(s) = \alpha(s)$ или $\sigma(s) = \beta(s)$, тогда определитель Слейтера имеет вид

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}.$$

Приближение Хартри — Фока — метод, с помощью которого найдены ортогональные орбитали ψ_i , минимизирующие энергию для данной детерминантной формы Ψ_0 :

$$E_{HF} = \min(\Psi_{HF} \rightarrow N) E[\Psi_{HF}].$$

Ожидаемое значение оператора Гамильтона с Ψ_{HF} записывается как

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}),$$

$$H_i = \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{ext}(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x}$$

и определяет вклад кинетической энергии и электронно-ядерного взаимодействия:

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\vec{x}_1) \psi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2.$$

Все интегралы действительные, и $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$. J_{ij} называются кулоновскими интегралами, K_{ij} — обменными интегралами, причем $J_{ii} = K_{ii}$.

Минимизация функционала энергии с условиями нормализации приводит к дифференциальным уравнениям Хартри — Фока:

$$\hat{f}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

имеющим вид уравнений собственных значений, в которых множители Лагранжа являются собственными значениями оператора \hat{f} . Оператор Фока \hat{f} представляет собой эффективный одноэлектронный оператор, определяемый как

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i). \quad (1)$$

Первые два члена в выражении (1) — соответственно кинетическая и потенциальная энергия, возникающая за счет электронно-ядерного притяжения, $V_{HF}(i)$ — потенциал Хартри — Фока, или средний потенциал отталкивания, действие которого испытывает i -й электрон из-за оставшихся электронов $N - 1$, определяется как

$$V_{HF}(\bar{x}_1) = \sum_j^N \left(\hat{J}_i(\bar{x}_1) - \hat{K}_j(\bar{x}_1) \right),$$

$$\hat{J}_i(\bar{x}_1) = \int |\psi_j(\bar{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\bar{x}_2. \quad (2)$$

Кулоновский оператор представляет собой потенциал, действие которого испытывает электрон из-за среднего распределения заряда другого электрона на спиновой орбитали ψ_j . Второе слагаемое — это обменный вклад в потенциал Хартри — Фока HF , не имеющий классического аналога и определяемый его эффектом при работе на спиновой орбитали:

$$\hat{K}_j(\bar{x}_1)\psi_i(\bar{x}_1) = \int \psi_j^*(\bar{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\bar{x}_2) d\bar{x}_2 \psi_j(\bar{x}_1).$$

Потенциал в приближении Хартри — Фока является нелокальным и зависит от спиновых орбиталей. Таким образом, уравнения Хартри—Фока должны решаться самосогласованно.

1.3. Теорема Хоэнберга – Кона

В теореме Хоэнберга — Кона рассматривается неоднородный электронный газ. Основное состояние взаимодействующей многочастичной системы определяется функцией плотности $\rho(r)$ числа частиц.

В адиабатическом приближении обычно описываются многоэлектронные системы с N электронами, имеющие гамильтониан H вида

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,l} \frac{Ze^2}{|r_i - R_l|},$$

который может быть записан как

$$H = T + V_{ee} + V_{ext},$$

где T – кинетическая энергия системы; V_{ee} – кулоновское взаимодействие между электронами; V_{ext} – потенциал внешнего возмущения, или как

$$T + V_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|},$$

$$V_{ext} = \sum_i V(r_i) = \sum_i \int d^3r V(r) \delta(r - r_i).$$

Здесь $V(r)$ обозначает электронный потенциал, который сравнивается с плотностью электронов основного состояния $\rho(r)$ системы.

Когда величина $V(r)$ является заданной, тогда волновая функция основного состояния соответствующей системы может быть определена. Поскольку $V(r)$ и $\rho(r)$ соответствуют друг другу, поэтому энергия основного состояния, кинетическая энергия и электронное взаимодействие могут быть выражены как $E[\rho]$, $T[\rho]$ и $V_{ee}[\rho]$ соответственно. Таким образом, базовые переменные всех физических свойств основного состояния многоэлектронной системы описываются как плотность основного состояния.

Когда число частиц постоянное, тогда энергия основного состояния системы может быть получена с помощью функционала энергии $E[\rho]$ для изменения функции плотности. Энергия основного состояния (функционал энергии) системы имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} E[\rho, V] &= \langle \psi[\rho] | T + V_{ee} + V_{ext} | \psi[\rho] \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3r V(r) \rho(r) = \\ &= F[\rho] + \int d^3r V(r) \rho(r). \end{aligned} \quad (3)$$

В приведенной выше формуле (3) физическая величина $F[\rho]$ изменяется в зависимости от числовой плотности электронов в основном состоянии, а $F[\rho]$ является неизвестной величиной:

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho],$$

где $E_{xc}[\rho]$ — обменно-корреляционное взаимодействие. Объединяя функцию плотности числа частиц $\rho(r)$, кинетическую энергию $T[\rho]$ и функционал обменной корреляционной энергии $E_{xc}[\rho]$, мы можем определить энергию основного состояния. Для нахождения данных величин используются уравнение Кона — Шэма и приближение локальной плотности.

1.4. Уравнения Кона – Шэма

Найти строгое решение уравнения Шредингера все еще непросто из-за наличия взаимодействия между электронами. Можно сформулировать только соответствующее приближение и исправление в расчете. В. Кон и Л. Дж. Шэм предположили, что функционал кинетической энергии $T[\rho]$ заменяется функционалом кинетической энергии частицы $T_s[\rho]$, а функция плотности ρ одинакова. Следовательно, ρ можно представить следующим образом:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2.$$

Функционал кинетической энергии частицы выражается как

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int dr \psi_i(r) (-\nabla^2) \psi_i(r).$$

Таким образом, вариация $\rho(r)$ может быть заменена на изменение функции $\psi_i(r)$

$$\begin{aligned} \delta \left\{ E[\rho(r)] - \sum_{i=1}^N E_i \left[\int dr \psi_i^*(r) \psi_i(r) - 1 \right] \right\} / \delta \psi_i(r) &= 0, \\ \left\{ -\nabla^2 + V_{KS}[\rho(r)] \right\} \psi_i(r) &= E_i \psi_i(r). \end{aligned}$$

Здесь V_{KS} соответствует эффективному потенциалу в уравнении Хартри – Фока (2):

$$V_{KS}[\rho(r)] \equiv v(r) + V_{Coul}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] = v(r) + \int dr \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}.$$

Решением функций $\rho(r)$, $T[\rho]$ и $V_{xc}(\rho)$ является обменный корреляционный потенциал. Для его вычисления необходимо использовать приближение локальной плотности.

1.5. Приближение локальной плотности и приближение обобщенного градиента

Как упомянуто выше, ключевой момент в теории функционала плотности заключается в том, как выбрать и вычислить обменную корреляционную энергию, суть — вычисление $V_{xc}(\rho)$. Поскольку теоретический функционал зависит от всех распределений плотности, то $E_{xc}[\rho]$ не локализован в ρ . В условиях очень медленного изменения пространства электронной плотности функционал плотности энергии

$$g_r[\rho] = g_0[\rho(r)] + g_1[\rho(r)]\nabla\rho(r) + \dots,$$

где g_0 и g_1 — функция локализации электронной плотности. Следовательно, получим приближение локальной плотности

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{(LDA)}[\rho]}{\delta\rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)},$$

где $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ — усредненный электронный газ $E_{xc}[\rho]$; $\rho(r)$ — частица, используемая в качестве функции.

Согласно методу аппроксимации приближения локальной плотности, энергия основного состояния многоэлектронной системы может быть записана в виде

$$E^{(LDA)} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \rho(r) \frac{e^2}{|r-r'|} \rho(r') - \int d^3r \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} \rho(r).$$

Метод аппроксимации приближения локальной плотности относительно несложен, однако он используется только при рассмотрении среднего электронного газа. Кроме того, в нем не учитывается взаимодействие между электронами, что делает исследование и прогнозирование свойств материалов неточными. С дальнейшим развитием науки получило развитие также приближение обобщенного градиента. Данный метод имеет следующие преимущества: с его помощью можно решить неоднородную систему, при этом точность результатов очень высока, поскольку в приближении обобщенного градиента учитывается плотность заряда во всем пространстве. Приближение обобщенного градиента представлено как

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r) \nabla \rho(r)).$$

Данное приближение используется в таких приложениях, как RPBE, WC, PBEsol или PW91. В зависимости от конкретной задачи можно выбрать подходящее. Пример приближения обобщенного градиента — использование обменных потенциалов PW86, B88 («В»), PW91 и корреляции LYP:

$$\epsilon_x^{B88}[\rho] = \epsilon_x^{LDA}[\rho] - \beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sin(h)^{-1} x}, x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}.$$

Приближение обобщенного градиента позволяет получить более точные результаты, чем приближение локальной плотности, но все же недостаточно точные. Одной из причин является то, что обменный потенциал не обязательно имеет правильное качественное поведение, B88 имеет правильное асимптотическое изменение плотности энергии, но не общий обменный потенциал.

1.6. Метод псевдопотенциальной плоской волны

В рассматриваемом приближении полная энергия системы и количество частиц основного состояния могут быть получены путем решения уравнения Кона — Шэма. Для точного и быстрого решения системы в процессе самосогласования необходимо найти соответствующую базисную функцию.

В конкретных задачах могут использоваться разные базисные функции в соответствии с различными объектами исследования, например метод сильной связи, метод псевдопотенциала, метод прикрепления и метод ортонормированной плоской волны.

Метод плоской волны* подразделяется на следующие виды: метод псевдопотенциала полуэмпирической модели, метод псевдопотенциала эмпирическим методом, метод «*ab initio*» «из первых принципов» для расчета псевдопотенциала сохранения модуля. Второй метод псевдопотенциала из перечисленных является важным инструментом для изучения электрических и оптических свойств полупроводников,

* Troullier, N. and Martins José Luís. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 43. — P. 1993–2006.

первый и третий методы псевдопотенциала являются наиболее широко используемыми самосогласованными методами для расчета атомного псевдопотенциала. Модельный псевдопотенциал является локальным полуэмпирическим псевдопотенциалом, в то время как модульный консервативный псевдопотенциал не имеет другого эмпирического псевдопотенциала.

Компьютерное моделирование используется для создания и исследования материалов с заданными свойствами. Можно утверждать, что взаимосвязь между атомами и физическими свойствами материала может быть установлена путем моделирования «из первых принципов». Например, для геометрии суперъячейки (рис. 2) удобнее всего рассматривать периодические системы.

Не зависящее от времени уравнение Шредингера можно записать в виде

$$H\Psi = [T + V]\Psi = E\Psi,$$

где потенциал является периодическим. Например, для каждого вектора трансляции R потенциал является инвариантным:

$$V(r + R) = V(r),$$

тогда, согласно теореме Блоха, решения исходного уравнения Шредингера должны быть представлены в более простом виде

$$\Psi(r) = u(r)e^{ikr}.$$

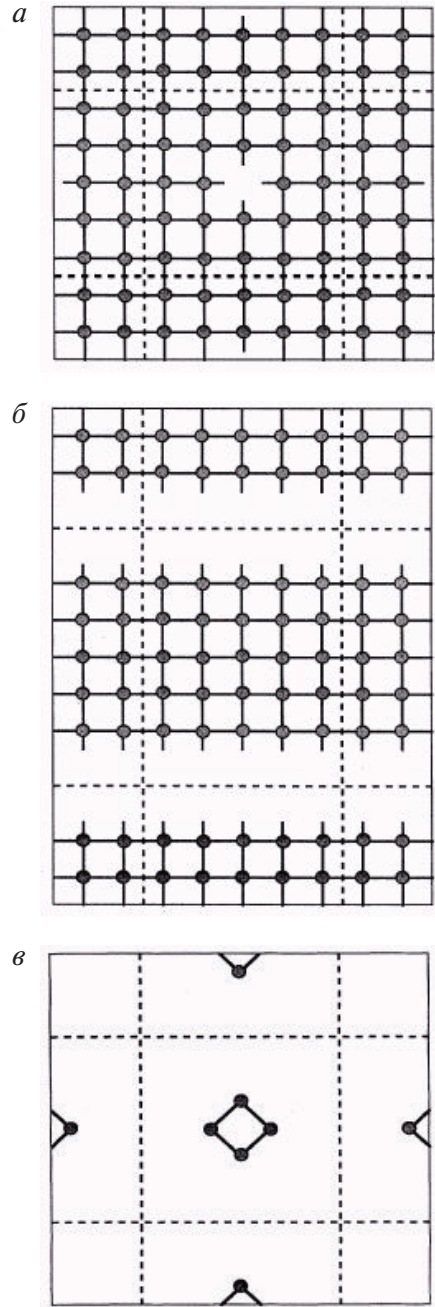


Рис. 2. Геометрия суперъячейки для вакансий в объемном твердом теле (а), поверхности твердого тела (б), на молекуле (в)

В данном выражении разное k приводит к различным результатам, поэтому его следует полностью определить как

$$\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ikr},$$

где $u_k(r)$ — периодическая функция:

$$u_k(r + R) = u_k(r).$$

Важным результатом здесь является то, что нам нужно производить расчет только для атомов и электронов в одной элементарной ячейке (вектор элементарной ячейки R). Поэтому удобно иметь периодические системы, такие как кристаллы или поверхности. Для аperiодических систем требуется достаточно большая суперъячейка для их разделения в пространстве.

Основное требование к размеру суперъячейки состоит в том, что моделируемый независимый объект должен быть отделен от периодических изображений в другой суперъячейке без взаимодействия и нефизических результатов.

Таким образом, нам просто нужно решить часть $u_k(r)$ волновой функции суперъячейки $\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ikr}$, поскольку $u_k(r)$ является периодической функцией и ее можно легко разложить в ряд Фурье

$$u_k(r) = \sum_G C_{KG} e^{iGr}.$$

Для воспроизведения особенностей исходной функции требуется всего несколько базовых функций. В общем случае потребность в количестве плоских волновых оснований определяется псевдопотенциалом моделируемого объекта.

Контрольные опросы к главе 1

1. В чем заключается основная идея теории функционала плотности?
2. Кратко опишите основное содержание адиабатического приближения.
3. Что такое одноэлектронное приближение?
4. В чем заключается основная идея теории Хартри — Фока?
5. Каковы ограничения теории Хартри — Фока?

2. Применение теории функционала плотности

2.1. Физика твердого тела

Теория функционала плотности использовалась во многих областях физических наук, но не так успешно, как в физике твердого тела. С помощью современных кодов моделирования ФЭП можно рассчитывать параметры широкого спектра структурных, химических, оптических, спектроскопических, упругих, колебательных и термодинамических явлений. В физике полупроводников был достигнут большой прогресс при моделировании электронной структуры объемных и дефектных состояний, несмотря на серьезные проблемы, связанные с описанием возбужденных состояний. Исследования больше не ограничиваются известными кристаллографическими структурами. Методы на основе ФЭП всё чаще используются в качестве исследовательского инструмента для поиска материалов и вычислительных экспериментов.

Величина запрещенной зоны материала может быть определена как разница между сродством к электрону (энергия добавления электрона в систему) и первой энергией ионизации (энергия удаления электрона из системы); каждая из них может быть рассчитана с использованием обычного метода ФЭП (DFT). Теория функционала плотности с поправкой Хаббарда U (DFT + U) — это популярный метод исследования явлений самосогласованного взаимодействия, который применяется для широкого спектра материалов.

На рис. 3 приведен пример расчета плотности состояний вокруг уровня Ферми для полуметаллического сплава Гейслера $\text{CoFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}$, который является полуметаллом, следовательно, состояния на уровне Ферми полностью спин-поляризованы. Полуметаллы представляют большой интерес для приложений спинтроники, поскольку приложенное напряжение вызывает протекание спинового тока. Плотность состояний вокруг уровня Ферми (пунктирная линия) для полуметаллического сплава Гейслера $\text{CoFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}$ рассчитана с использованием методики Пердю — Берк — Эрнзерхоффа (PBE) (рис. 3, а) и методики Пердю — Берк — Эрнзерхоффа с поправкой Хаббарда $U(\text{PBE} + U)$ (рис. 3, б). С помощью обменно-корреляционной функции PBE система, по прогнозам, будет полностью металлической, в то время как включение небольшого потенциала Хаббарда ($U = 2,1$ эВ) «открывает» запрещенную зону для неосновных спинов.

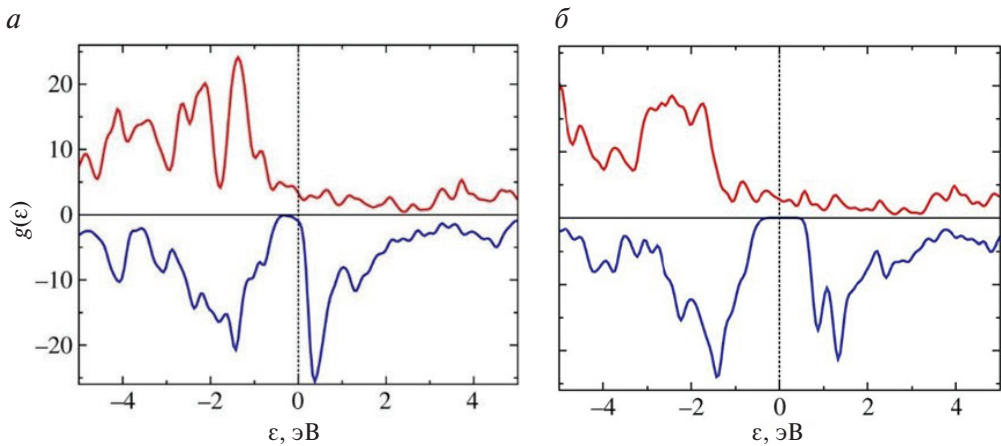


Рис. 3. Плотность состояний вокруг уровня Ферми для полуметаллического сплава Гейслера $\text{CoFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}$, рассчитанная с использованием PBE (а) и $\text{PBE} + U$ (б)

Переоценка ширины запрещенной зоны с помощью приближения локальной плотности (LDA) или обобщенного приближения градиента (GGA) приводит к полному закрытию вычисленной ширины запрещенной зоны в $\text{CoFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}$, следовательно, материал будет обычным металлом и не сможет использоваться в приложениях спинтроники. Однако при добавлении небольшого потенциала Хаббарда U (обычно около 2 эВ) в d -состоянии Fe и Mn сплав восстанавливает локализацию и открывает запрещенную зону с мень-

шим спином, при этом сохраняется правильный металлический характер большинства спинов.

Другой пример: собственные дефектные вакансии в типичных сильно коррелированных оксидах NiO были исследованы методом GGA + U . Расчеты по «первым принципам» были выполнены с использованием кода VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Электронные корреляции также были включены в простую ротационно-инвариантную версию DFT + U . В этом методе обнаружено оптимальное сочетание $U = 6,3$ эВ и $J = 1$ эВ, что улучшает прогнозирование электронной структуры и магнитных свойств.

Приведенные на рис. 4 и 5 графики являются соответственно полной и парциальной плотностью состояний идеального NiO, рассчитанной с использованием 64-атомной суперъячейки, а также полной и частичной плотностью состояний кислородной вакансии в суперъячейке NiO $2 \times 2 \times 2$. Данные показывают плотность состояний идеального NiO с 64 атомами суперъячейки. Можно видеть, что система демонстрирует типичный характер изолятора с запрещенной зоной около 3,1 эВ, O-2 p смешивается с Ni-3 d в верхней части валентной зоны NiO и, таким образом, представляет собой комбинацию переноса заряда и типа Мотта — Хаббарда.

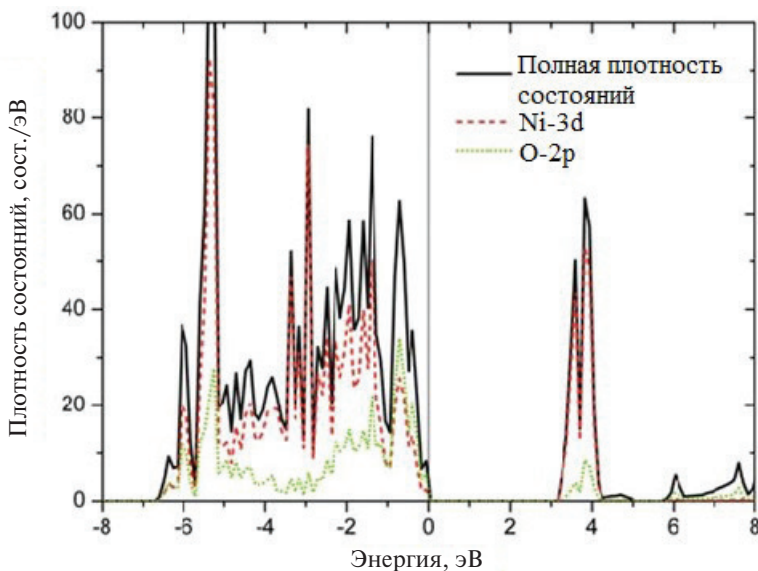


Рис. 4. Полная и частичная плотность состояний идеального NiO, рассчитанного с использованием суперъячейки из 64 атомов (энергия Ферми установлена на 0,0 эВ)

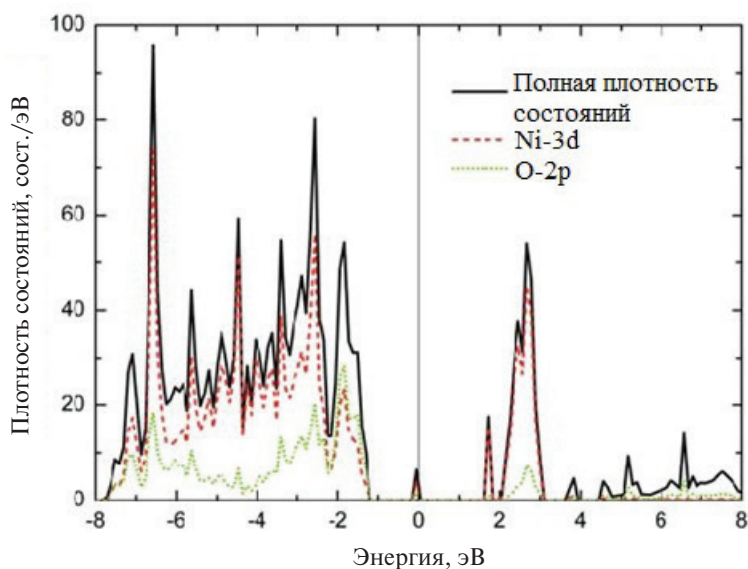


Рис. 5. Полная и частичная плотность состояний кислородной вакансии в сверхъячейке $\text{NiO } 2 \times 2 \times 2$ (энергия Ферми установлена на 0,0 эВ)

Теперь обратим наше внимание на DOS NiO с дефектом кислорода. Как показано на рис. 5, кислородная вакансия приводит к образованию набора примесных уровней в запрещенной зоне и зоне проводимости, что указывает на то, что электронная структура имеет четкий донорный характер. $3d$ -Состояния атомов Ni доминируют над примесными состояниями, тогда как состояния $\text{O-}2p$ -состояния вносят в него незначительный вклад. Такие примесные уровни образуются из висящей $3d$ -орбитали атомов Ni , координирующих место вакансии. Как показано на графике плотности состояний, запрещенная зона в значительной степени сужается, и система становится полупроводящей. Из расчета мы также находим, что магнитный момент системы равен нулю, и это немагнитное поведение не меняется с ионизированным состоянием вакансии. Результаты показывают, что кислородная вакансия не может вызвать ферромагнетизм полуметалла.

Моделирование ФЭП приобретает все большее значение в области технологий устройств и используется для изучения не только обычных КМОП-устройств, но и будущих устройств на основе полуметаллов, термоэлектриков или мультиферроиков. Получение правильной ширины запрещенной зоны для составляющих (легированных или дефектных) материалов необходимо для описания функциональности этих устройств.

Уровни дефектов в HfO_2 , возникающие из кислородных вакансий (V) и междоузлий (I), находятся в различных зарядовых состояниях (рис. 6). Верхняя валентная зона (VB) и нижняя зона проводимости (CB) показаны для справки. Короткие линии показывают положение энергетического уровня в запрещенной зоне, а точки показывают заселенность уровней электронами. На оси абсцисс V указывает на вакансии, а I — на атомы в междоузлиях с помощью верхних индексов, показывающих состояние заряда дефекта. Расчеты с использованием экранированного обмена показали, что вакансии кислорода приводит к появлению уровней дефектов вблизи края зоны проводимости кремния. Поэтому было установлено, что этот дефект является основной ловушкой заряда на границах раздела HfO_2 – Si . Для успешного использования HfO_2 в новых устройствах такие дефекты должны быть пассивированы с использованием обогащенной кислородом технологии.

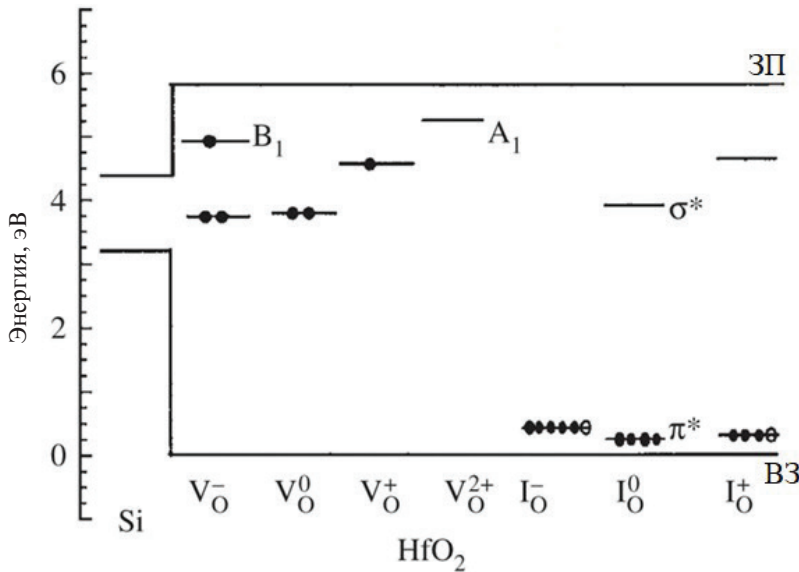


Рис. 6. Уровни дефектов в HfO_2 , возникающие из-за вакансий кислорода и атомов внедрения в различных зарядовых состояниях:

ЗП — зона проводимости; ВЗ — валентная зона

Диэлектрик high- k относится к материалу с высокой диэлектрической проницаемостью по сравнению с диоксидом кремния. High- k диэлектрики используются в процессах производства полупрово-

дников, где они обычно используются для замены диэлектрического затвора на диоксиде кремния или другого диэлектрического слоя устройства.

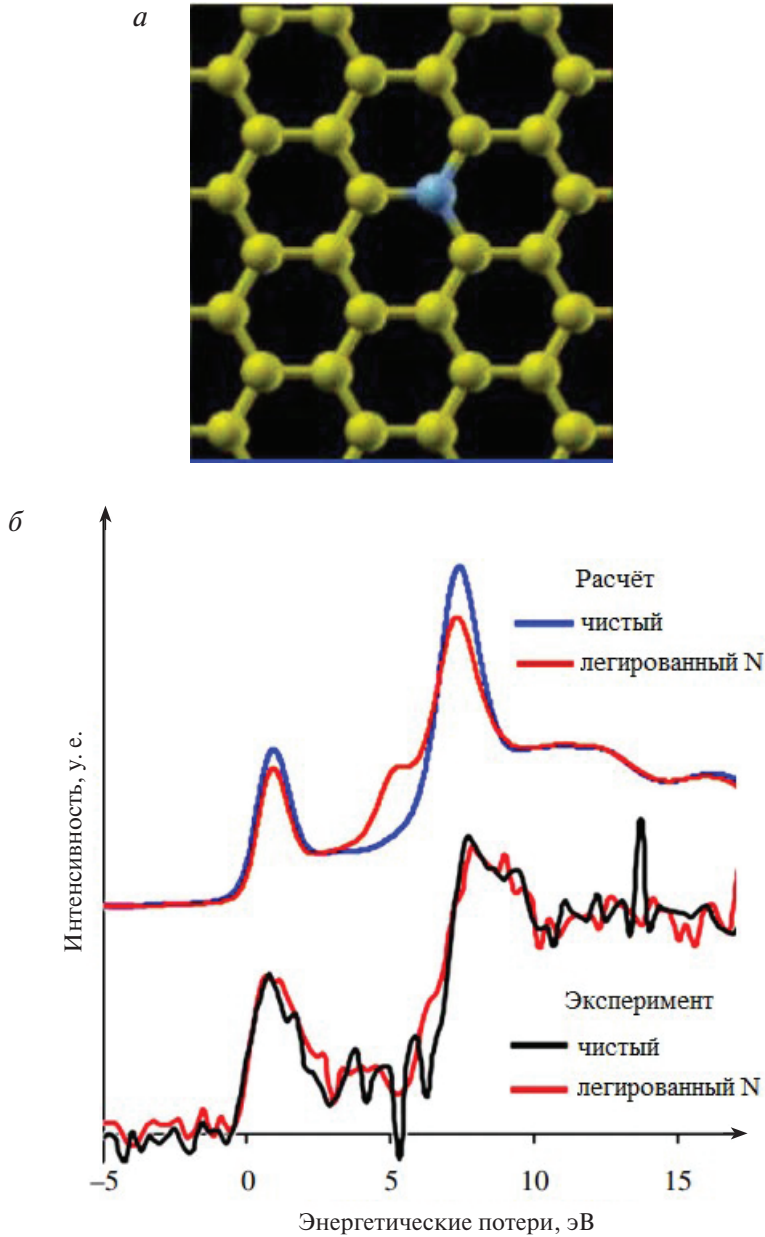
Поскольку материалы *high- k* имеют более высокую концентрацию дефектов, это приводит к большой доле ловушек электронов (дырок), меньшей подвижности, изменениям пороговых напряжений и другим источникам нестабильности. Поэтому очень важно понимать электронную структуру дефектов и условия обработки, необходимые для минимизации их концентрации. Это требует точных, прогнозирующих расчетов электронной структуры, включая возбужденные состояния и уровни энергии дефектов полупроводника, для которых хорошо подходит метод экранированного обмена.

Расчеты «из первых принципов» также широко применяются для интерпретации измерений спектров энергетических потерь — многие (сканирующие) просвечивающие электронные микроскопы снабжены детектором потерь энергии электронами. Спектры энергетических потерь используются в методе исследования связи внутри материала. В зависимости от исследуемой области энергий реализуется переход остовных электронов в зоны проводимости и плазменные возбуждения валентных электронов. Было показано, что методы, в которых используется ФЭП, эффективны для интерпретации спектров энергетических потерь в широком диапазоне материалов. Данный метод является особенно важным методом исследования наноматериалов, поскольку сканирующая просвечивающая электронная микроскопия последнего поколения позволяет получать спектры потерь энергии электронов с высоким разрешением при пространственном разрешении на атомном уровне.

На рис. 7, *а* в качестве иллюстрации приведена модель, используемая для моделирования, а на рис. 7, *б* — экспериментальные и рассчитанные данные спектров энергетических потерь электронов.

Для того чтобы спрогнозировать изменения в спектре К-края углерода (возбуждение $1s$ -электрона) вследствие наличия в графене дефекта замещения азота, может быть использован программный пакет CASTEP. Расчеты предсказали явное плато у пика σ для атома углерода, непосредственно связанного с азотом. Было показано, что атомы углерода, имеющие более трех связей от дефекта, имеют спектры, практически идентичные первичному графену. Такие тонкие изменения были впоследствии обнаружены при сканировании спектров по-

терь энергии электронным микроскопом на N-легированном графене, что является прямым свидетельством связи N–C.



В табл. 1 приведена спиновая восприимчивость щелочных металлов χ/χ_0 , где χ_0 — восприимчивость Паули для газа свободных электронов.

Таблица 1

Спиновая восприимчивость щелочных металлов

Металл	Результаты DFT (LDA)	Эксперимент
Li	2,66	2,57
Na	1,62	1,65
K	1,79	1,70
Rb	1,78	1,72
Cs	2,20	2,24

С. Х. Воско и др. (1975) вычислили спиновую восприимчивость (χ) для щелочных металлов, используя новую вариационную теорию плотности, функционирующую по теории спиновой восприимчивости χ . Кристаллические эффекты рассчитываются методом сферических ячеек, а для обменно-корреляционных функционалов используется приближение локальной спиновой плотности.

Как видно из табл. 1, ее согласие с экспериментом постепенно ухудшается, поскольку мы рассматриваем более крупные системы ядра, чтобы учесть одновременно зонные эффекты и влияние ядра на обмен и корреляцию. В модель гамильтониана можно ввести результаты DFT, что ведет к

$$\frac{\chi}{\chi_0(r_s)} = \frac{m_b}{m} \frac{\chi_h(r_s^*)}{\chi_0(r_s^*)}. \quad (4)$$

Выражение (4) указывает на важность влияния остовных электронов на обмен-корреляцию. DFT очень точно описывает щелочные металлы. Превосходное согласие между результатами и недавними экспериментами подтверждает правильность этой новой теории и правильность теоретических значений для повышения обменной корреляции χ для однородного электронного газа при $r_s \leq 5$.

2.2. Квантовая химия

Одним из примеров применения в квантовой химии является расчёт энергии атомизации: наиболее распространенный способ проверки работоспособности новых функционалов — это сравнение с экспери-

ментальными энергиями атомизации хорошо изученных наборов малых молекул (табл. 2). Эти сравнения установили следующую иерархию функционалов: LDA < GGA < гибридные функционалы.

Гибридные функционалы постепенно приближаются к желаемой точности энергий атомизации и во многих случаях они дают результаты, сопоставимые с очень сложными методами после HF.

Кроме того, гибридные функционалы могут определять энергии ионизации и сродства со средней ошибкой около 0,2 эВ для большого разнообразия молекул.

Таблица 2

Отклонения, ккал/моль, между рассчитанными энергиями атомизации и экспериментом

Молекула	LDA	BLYP
CH	7	0
CH ₃	31	-2
CH ₄	44	-3
C ₂ H ₂	50	-6
C ₂ H ₄	86	-6
F ₂	47	18
O ₂	57	19
N ₂	32	6
CO	37	1
CO ₂	82	11

2.3. Молекулярная электроника

Отличительные особенности вольт-амперной симметричной и асимметричной молекул можно приписать их индивидуальным молекулярным уровням, полученным из расчетов «из первых принципов».

Источники моделируются как два совершенных полубесконечных кристалла с использованием параметризации с жесткой связью:

$$\hat{V} = \sum_{ij} v_{ij} \left(\hat{d}_i^\dagger \hat{c}_j + h.c. \right).$$

Начнем с анализа режима линейного отклика. На рис. 8 представлена общая плотность состояний молекулы и полная передача с нуле-

вым смещением в зависимости от энергии для обеих молекул. Энергия Ферми установлена на ноль. Как видно из полной плотности состояний (TDOS), в обоих случаях ковалентная связь между Au и S приводит к сильной гибридизации между молекулярными орбиталями и расширенными состояниями металлических электродов. Образование широких энергетических зон предполагает отсутствие кулоновской блокады в этом типе молекулярного соединения.

Полная передача с нулевым смещением как функция энергии тесно связана с полной плотностью состояний (рис. 8).

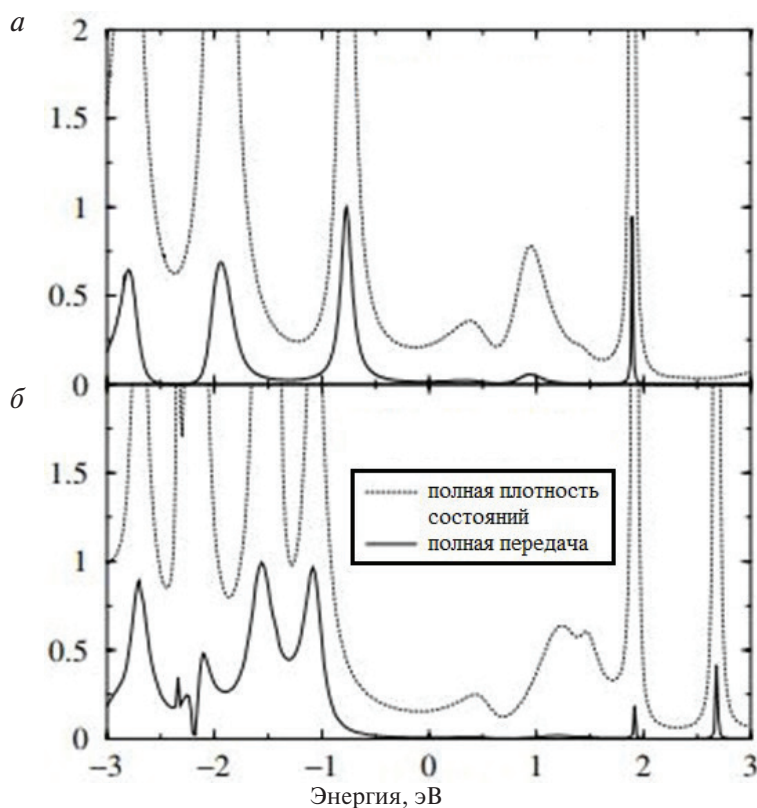


Рис. 8. Полная плотность состояний молекулы и полная передача с нулевым смещением как функция энергии для обеих молекул (энергия Ферми установлена на ноль):

a — симметричная; *б* — асимметричная

Передача происходит в подавляющем большинстве по одному каналу в энергетическом окне, показанном на рис. 8, и соответствующую

щие собственные значения энергии Ферми составляют $T_{sym} = 0,014$ и $T_{asym} = 0,006$. Разложение этого канала на молекулярные орбитали дает нам информацию об актуальности различных молекулярных уровней.

2.4. Проводимость молекулы водорода

Современные тенденции в миниатюризации электронных устройств позволяют предположить, что в конечном итоге отдельные атомы и молекулы могут использоваться в качестве электронно-активных элементов в различных областях применения. Данная теория основана на сочетании методов квантовой химии и техники функций Грина. Основная цель — показать, как электронная структура отдельных атомов и молекул контролирует макроскопические электрические свойства цепей, в которых они используются в качестве строительных блоков.

Делая модель более реалистичной, необходимо учитывать ФЭП-прогнозирование правильной передачи заряда $\sim 0,1e$ —, EF сдвигается вниз на ~ 6 эВ, необходимо заменить плотность состояний на правильную объемную функцию Грина.

Объемная плотность состояний для Pt показана на рис. 9 и 10, а также передача и локальная плотность состояний (LDOS), спроецированные на один из атомов H, для двух значений связи с отведениями t . Можно видеть, что для реалистичных значений $t \approx 1-2$ эВ трансмиссия на уровне Ферми теперь может действительно достигать значений, близких к единице. Поэтому мы приходим к выводу, что высокая проводимость H_2 обусловлена переносом заряда между H_2 и Pt в результате гибридизации между состоянием связи и d -зоной Pt. Данный механизм также должен работать в других переходных металлах, как было показано экспериментально для Pd. Простая модель показывает хорошую согласованность с экспериментом. Величина переносимого заряда и сильная гибридизация с металлами платиновой группы обеспечивают использование H_2 в качестве хорошего проводника.

Механизм проводимости состоит из двух основных компонентов. Во-первых, каталитическая активность платины ответственна за значительную передачу заряда между H_2 и Pt-контактами, которая пе-

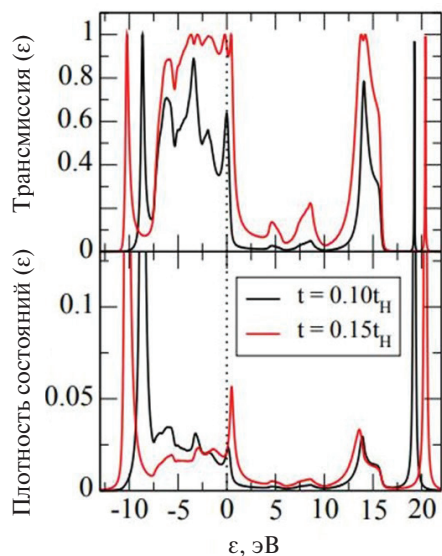


Рис. 9. Трансмиссия (а) и локальная плотность состояний (LDOS) (б), спроецированных на один из атомов Н для двух значений скачков t (уровень Ферми установлен на ноль)

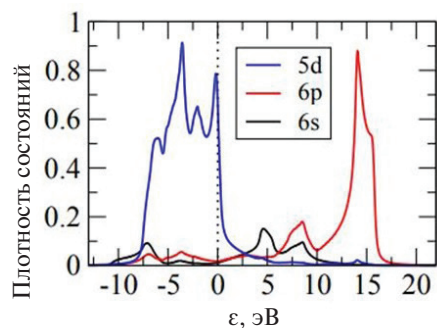


Рис. 10. Плотность состояний для Pt-источников

ремещает связывающее состояние молекулы к энергии Ферми. Затем сильная гибридизация с d -зоной Pt обеспечивает связи, что в конечном итоге обеспечивает значительное уширение состояния и высокую пропускную способность. Передача заряда и электронная структура металлических контактов имеют важное значение для правильного описания электропроводности в одномолекулярных устройствах.

Наиболее вероятная конфигурация показана на рис. 11, где H_2 связан с одним атомом Pt с обеих сторон (верхнее положение). В этой геометрии колебательный режим движения центра масс H_2 , который наблюдался в эксперименте, имеет энергию 55,6 мэВ, лежащую в диапазоне экспериментальных значений. Также можно видеть, что трансмиссия и LDOS проецируются на орбитали одного из атомов водорода. Полная передача при энергии Ферми $T_{total} = 0,86$, и в ней преобладает один канал, что согласуется с экспериментальными результатами. В LDOS состояние связи молекулы проявляется в виде пика на ~ 6 эВ ниже энергии Ферми, а состояние антисвязывания, которое не показано, находится

на ~ 18 эВ выше уровня Ферми; вокруг энергии Ферми промежуток между молекулярными состояниями заполнен из-за сильной гибридизации с Pt-выводами, которая действительно является механизмом высокой проводимости этой молекулы. Расчеты DFT подтверждают механизм проводимости через водород и дают хорошее описание экспериментальных результатов.

Ниже перечислены различные приложения DFT. Данный подход находит применение при определении различных свойств, которые можно найти с помощью различных экспериментальных установок.

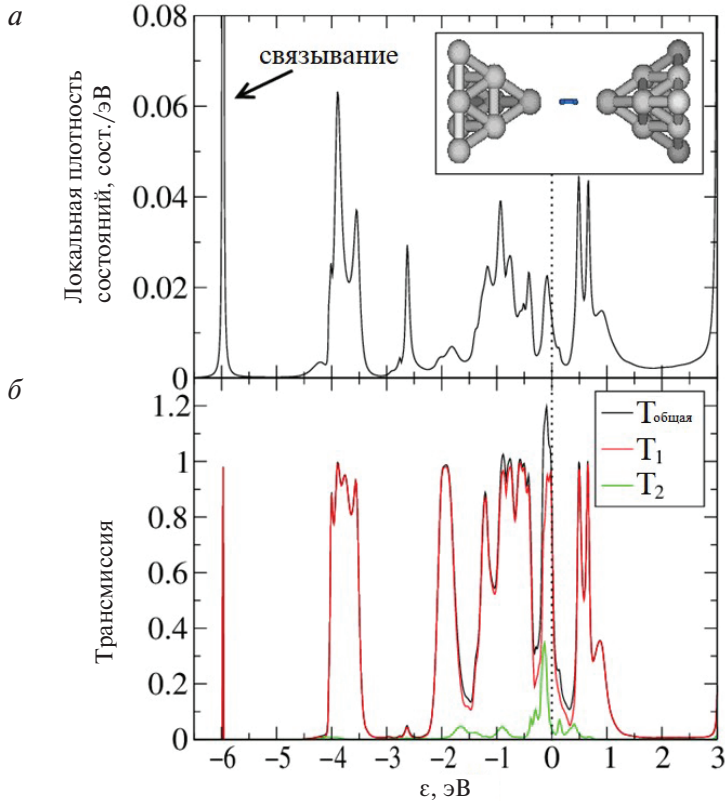


Рис. 11. Локальная плотность состояний (LDOS) (а) и трансмиссия (б), спроецированные на один из атомов Н в зависимости от энергии для структуры Pt — H₂ — Pt, центральный кластер которой показан на вставке

2.5. Фазовые превращения и свойства материалов

Фазовые превращения

С помощью DFT можно спрогнозировать различные фазовые превращения, которые происходят при механическом напряжении. Кристаллическая структура изменяется, даже когда размер системы изменяется. Например, ZnO имеет объемную структуру вюрцита, но графитовую в нанопроводе. Рассчитанную энергию сцепления

на атом системы мы можем использовать для прогнозирования фазовых превращений.

Фазовые превращения определяются с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции.

Фазовое превращение под гидростатическим давлением

Проиллюстрируем, как фазовое превращение может быть оценено с использованием DFT в ZnS. ZnS может существовать в фазе В3 (цинковая обманка) в равновесном состоянии и в фазе В1 (каменная соль) в виде кристаллических структур при высоком давлении. Преобразование происходит, когда давление обеих кристаллических структур одинаково. Теперь для расчета давления, при котором структура цинковой смеси ZnS изменяется на каменную соль, необходимо использовать уравнение состояния Берча — Мурнагана, которое связывает давление с объемом и энергией:

$$P = -(\partial E / \partial V),$$

где P — давление; E — энергия системы (здесь энергия на элементарную ячейку); V — объем системы (здесь объем элементарной ячейки).

Для того чтобы рассчитать давление при различных объемах элементарной ячейки, необходимо рассчитать энергию на единицу объема при различных объемах элементарной ячейки как смеси цинка, так и кристаллической структуры каменной соли. Энергия элементарной ячейки может быть легко рассчитана с использованием ФЭП с очень высокой степенью точности путем выбора подходящих входных параметров. На рис. 12 показана зависимость энергии элементарной ячейки от объема элементарной ячейки двух кристаллических структур.

Тангенс угла наклона касательной к кривым соответствует давлению при различном объеме элементарной ячейки. Тангенс угла наклона общей касательной к двум кривым соответствует давлению фазового превращения, поскольку в этой точке давление одинаково для двух кристаллических структур. Таким образом, рассчитанная величина фазового превращения составляет 16,1 ГПа. Экспериментальное значение давления фазового превращения составляет 15–18 ГПа.

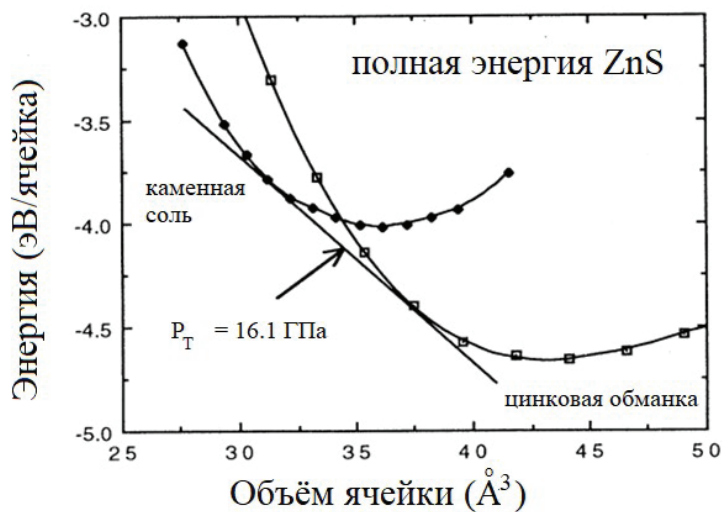


Рис. 12. Зависимость полной энергии от объема для цинковой обманки и фазы каменной соли ZnS

Структурные свойства

Использование метода DFT позволяет предсказать наилучшую возможную кристаллическую структуру без каких-либо экспериментальных данных: можно определить геометрию различных органических молекул, оценить структуру дефекта как вакансию, границу зерна и т. д., спрогнозировать поверхностные структуры и адсорбцию для различных систем, скорость диффузии вакансий, атомов внедрения и т. д., она также может быть определена количественно путем расчета миграционного барьера для распространения этих видов.

Экспериментально структурные свойства определяются с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции. Различные виды микроскопии также могут определять структурные свойства поверхностей. Вакансии и промежуточные дефекты должны быть измерены с различным составом, чтобы получить скорость диффузии.

Механические свойства

С помощью DFT мы можем предсказать различные механические свойства данного материала, такие как модуль упругости, сжимаемость, коэффициенты теплового расширения. Экспериментально механические свойства могут быть определены с использованием испытания на растяжение, испытания на твердость (Vicker и Rockwell).

Тепловое расширение можно определить с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Термодинамические свойства

Вычисляя, какая фаза стабильна при различном составе и разных температурах, можно построить фазовую диаграмму. Она может быть построена путем нахождения кристаллической структуры при различном составе и температуре. Для решения задач изготовления различных составов сплава можно предсказать кристаллическую структуру и сравнить ее с экспериментальными фазовыми диаграммами.

Электронные и электрические свойства

При рассмотрении электронных и электрических свойств применение методов DFT позволяет рассчитать и оценить зонную структуру и электронную плотность состояний практически для любой заданной системы, дипольный момент молекул, проводимость и транспортные свойства материалов, энергию ионизации и сродство к электрону. Смещение полосы можно рассчитать на гетеропереходах. Экспериментально электронную структуру валентности можно измерить с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XES). Полосу проводимости можно изучить с помощью рентгеновской адсорбционной спектроскопии (XAS). Зонная структура на поверхности измеряется с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES).

Оптические свойства

Хотя запрещенная зона недооценивается DFT, но можно хорошо аппроксимировать изменение ширины запрещенной зоны с деформацией. Следовательно, можно оценить оптические спектры, а также с помощью DFT найти параметры люминесценции и флуоресценции материалов. Ширина запрещенной зоны, люминесценция и флуоресценция могут быть измерены с помощью ВУФ- спектроскопии.

Магнитные свойства

Магнитные свойства моделируются при рассмотрении частотно-зависимой поляризуемости, частотно-зависимых параметров оптического вращения и магнитной восприимчивости.

Химические свойства

Если знать энергию формирования, можно определить скорость реакции. Методы, в которых используется ФЭП, описывают непосредственно только активацию с ограниченной скоростью реакции. Также можно оценить диффузионную скорость реакции, но в данном случае процесс моделирования будет более сложным. Использование метода позволяет установить физическую и химическую адсорбцию различных газов на различной поверхности, определить путем измерения искоемых соединений скорость реакции и поверхностные адсорбционные свойства, оценить энергию образования материалов.

С помощью методов направления эластичной полосы (Nudged Elastic Band, NEB) можно найти путь химической реакции, охарактеризовать ее механизмы. NEB оптимизируется с использованием градиентов и гессианов свободной энергии, которые получаются из комплексной интеграции. Переходное состояние может быть уточнено с помощью поиска Ньютона-Рафсона, начиная с самой высокой точки пути NEB.

2.6. Недостатки теории функционала плотности

Несмотря на широкое применение теории функционала плотности, существуют некоторые ключевые области, в которых ФЭП не может предсказать свойства и, следовательно, не используется.

Запрещенная зона

Использование ФЭП не позволяет прогнозировать абсолютное значение ширины запрещенной зоны. Существует метод GW, описывающий взаимодействия многих частиц. Некоторые коды реализуют данный метод на практике, что значительно упрощает вычисления и делает важными приближения (упрощения).

Высокотемпературные свойства

Невозможно предсказать различные высокотемпературные свойства, близкие к температуре плавления материала. Недавно опубликованная работа Грабовских улучшила формализм, который сможет учесть высокотемпературные свойства. Но даже после этого было бы

невозможно предсказать различные свойства, близкие и превышающие температуру плавления.

Сверхпроводимость и колебания решетки

Сверхпроводимость объясняется образованием куперовских пар, пар электронов, взаимодействующих посредством обмена фононами. Одним из способов практической реализации теории колебаний кристалла является явное вычисление сил между каждым атомом в кристалле и построение матрицы постоянных сил кристалла, которая позволяет нам вычислить нормальные моды любого конкретного волнового вектора q . Чтобы вычислить силы, вызванные атомом i , последний смещают, а затем используют DFT для вычисления сил на каждом атоме, применяя теорему Хеллмана — Фейнмана. Данный метод расчета матрицы силовых констант путем явного смещения атомов называется методом замороженных фононов. Фононные вычисления обычно реализуются в кодах методами замороженных фононов. Поскольку такое взаимодействие — взаимодействие на больших расстояниях, которое не учитывается в DFT, следовательно, DFT не может точно прогнозировать сверхпроводимость.

За пределами DFTDFT + DMFT

Первоначальный подход к коррелированным электронным материалам — мощный инструмент для изучения (прогнозирования) свойств коррелированных материалов. Гамильтониан из DFT можно было бы включить в расчеты многих тел (в зависимости от атомной структуры соединения).

2.7. Примеры моделирования физических свойств твердотельных материалов

Для расчета параметров $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ использовался метод «из первых принципов», основанный на теории функционала плотности. В целях получения наиболее полной картины проведено моделирование и проанализированы соответствующие оптические свойства для $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием метода плосковолнового псевдо-

потенциала в кодах Кембриджского пакета последовательной полной энергии (CASTEP).

Диэлектрическая функция может отражать зонную структуру и спектр тройного смешанного кристалла $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Спектральные зависимости действительной части ε_1 и мнимой части ε_2 диэлектрической функции $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,125, 0,375, 0,625, 0,75, 0,875$) показаны на рис. 13, *а* и 13, *б* соответственно.

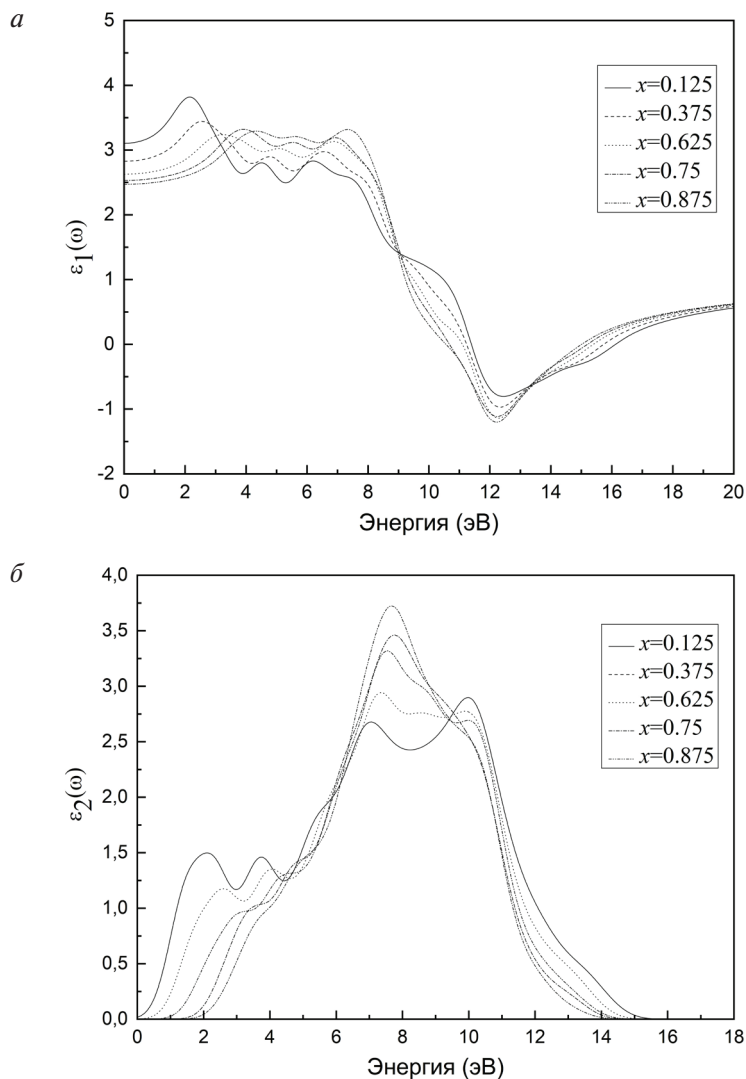


Рис. 13. Спектральные зависимости действительной ε_1 (*а*) и мнимой части ε_2 (*б*) диэлектрической функции кристалла $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Видно, что с увеличением энергии действительная часть ε_1 диэлектрической функции $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ сначала достигает максимального пика, а затем постепенно затухает. Статическая диэлектрическая проницаемость $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ уменьшается с увеличением компонента Be. Мнимая часть ε_2 диэлектрической функции соответствует поглощению света. По мере увеличения концентрации Be три основных пика постоянно движутся к высокоэнергетическому хвосту.

На рис. 14, а показана взаимосвязь между действительной частью показателя преломления и энергией тройного смешанного кристалла $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Когда энергия равна 0 эВ, показатель преломления $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ уменьшается с увеличением компонента Be. Соотношение отражательной способности и энергии тройного смешанного кристалла $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ показано на рис. 14, б. При нулевой энергии отражательная способность уменьшается с увеличением концентрации Be, энергия постепенно увеличивается в области высоких энергий. Спектр отражения в области высоких энергий быстро уменьшается с увеличением энергии фотонов.

Поглощение тройного смешанного кристалла $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ показывает, что ширина запрещенной зоны $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ увеличивается со значением x (рис. 15). Энергия возбуждения необходима для возбуждения электрона из валентной зоны.

Кроме того, были рассчитаны параметры решетки тройного смешанного кристалла $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ после оптимизации структуры. На рис. 16 видно, что параметры решетки линейно уменьшаются с увеличением концентрации легирования Be в соответствии с законом Вегарда и в соответствии с экспериментальными результатами. Затем, аппроксимируя результаты, можно получить линейное уравнение вида

$$a = 0,328 - 0,052x,$$

$$c = 5,313 - 0,839x.$$

Трехкомпонентный смешанный кристалл $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ широко используется в фотоэлектрических устройствах, а также имеет требования к ширине запрещенной зоны. По оптимизированной постоянной решетки была рассчитана зонная структура тройного смешанного кристалла $\text{Be}_{0,125}\text{Zn}_{0,875}\text{O}$ (рис. 17, а) и $\text{Be}_{0,875}\text{Zn}_{0,125}\text{O}$ (рис. 17, б). На рис. 17 отчетливо видно, что зона проводимости и валентная зона находятся соответственно выше и ниже уровня Ферми, верхняя часть валентной зоны и нижняя часть зоны проводимости находятся в од-

ной и той же точке Г. Такое положение указывает на то, что тройной смешанный кристалл $\text{Be}_{0,125}\text{Zn}_{0,875}\text{O}$ и $\text{Be}_{0,875}\text{Zn}_{0,125}\text{O}$ является прямым запрещенным полупроводником.

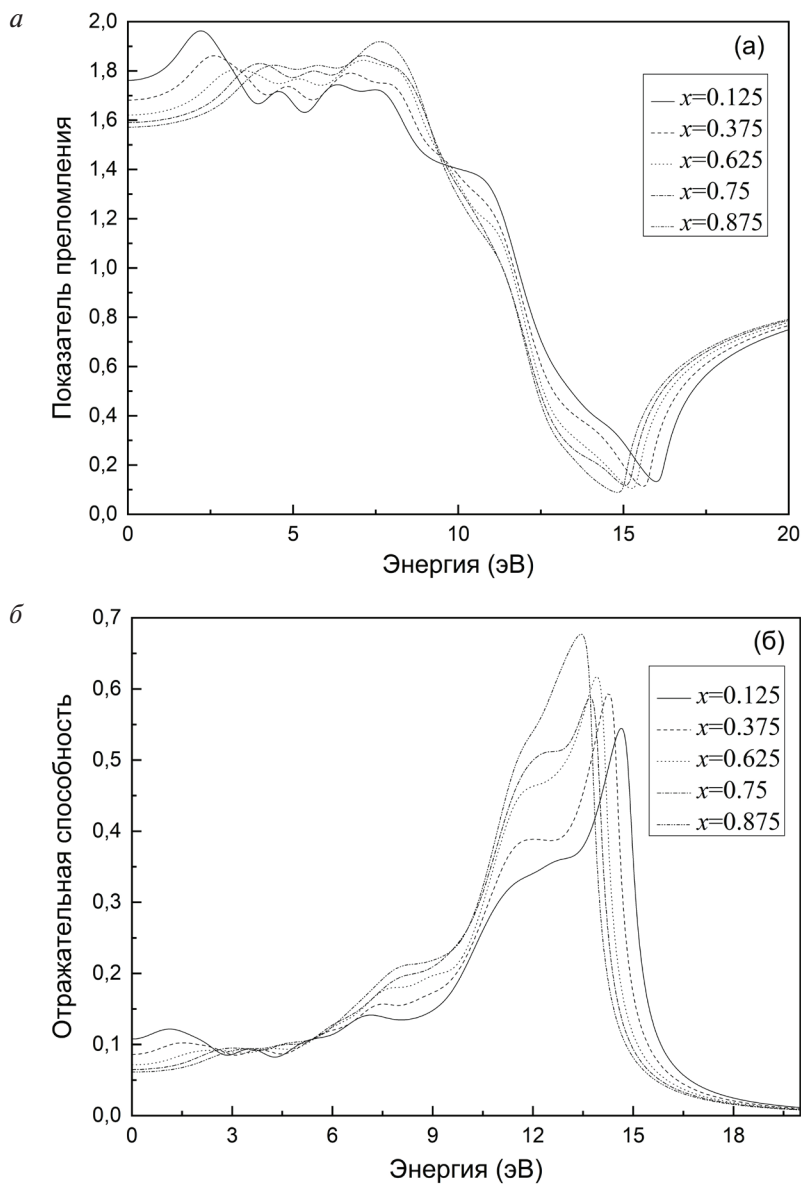
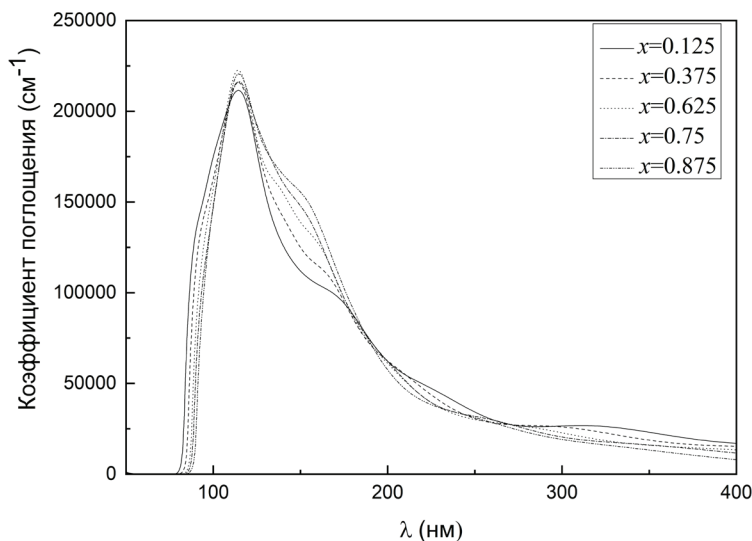
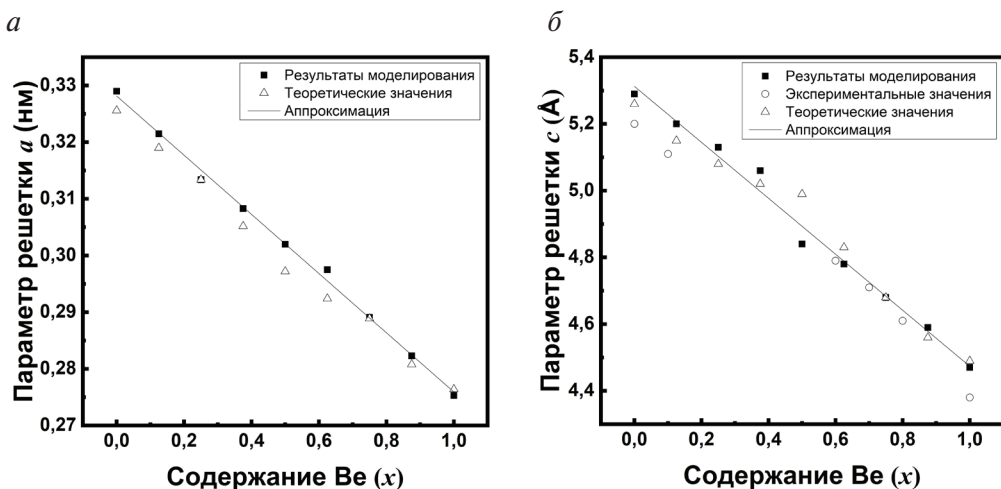


Рис. 14. Спектральные зависимости показателя преломления (а) и отражательной способности (б) кристалла $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Рис. 15. Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Рис. 16. Параметры решеток «a» (а) и «с» (б) $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с различной концентрацией Be

Также были рассчитаны электронные и оптические свойства объемного нанокластерного C_3N_4 и суперъчейки. C_3N_4 изучается с помощью расчетов «из первых принципов» в рамках теории функционала плотности (рис. 18). При моделировании использовалась обобщенная градиентная аппроксимация (GGA) схемы Perdew — Burke — Ernzerhof (PBE) для описания обменно-корреляционного потенциала.

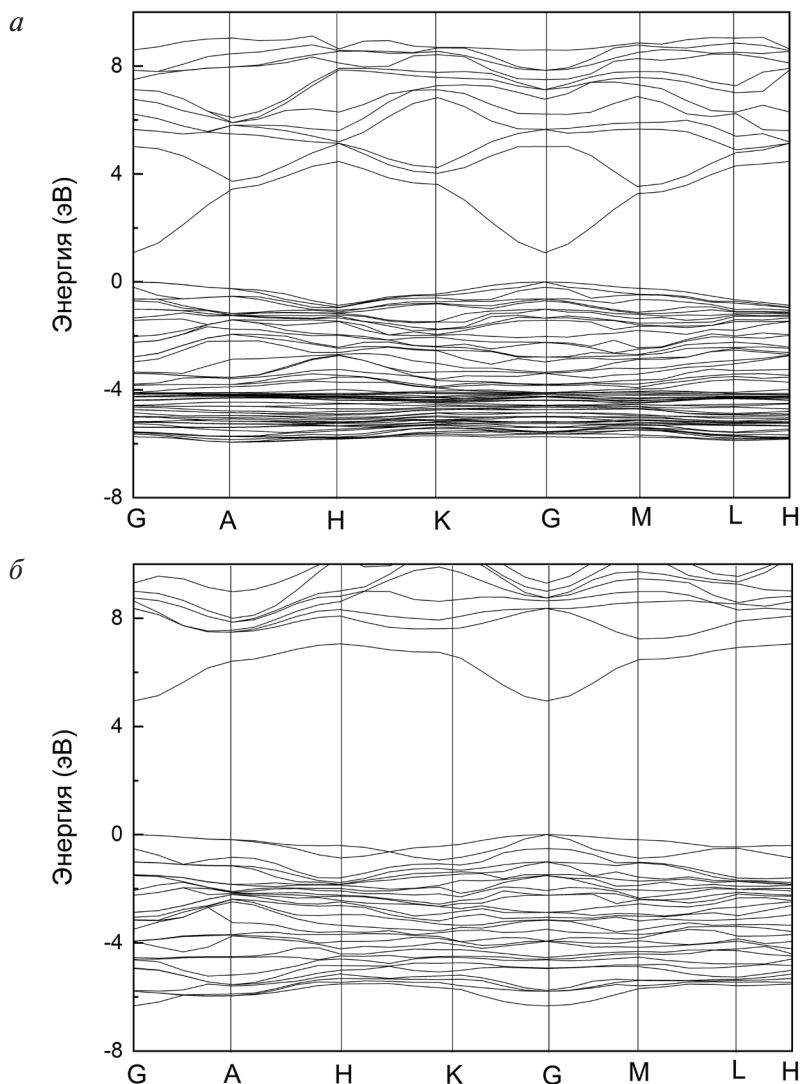


Рис. 17. Зонная структура тройных смешанных кристаллов $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (a) и $\text{Be}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{O}$ (б)

На рис. 18 представлены полная и парциальная плотность состояний объемной структуры и суперъячейки C_3N_4 . Было обнаружено, что максимум валентной зоны (VBM) занят $\text{N}2p$ -состояниями, минимум зоны проводимости (CBM) занят $\text{C}2p$ -состояниями.

Были изучены диэлектрическая функция и поглощение C_3N_4 . Диэлектрическая функция с мнимой и действительной частью позволя-

ет анализировать макроскопическую функцию оптического отклика твердого тела по комплексной диэлектрической проницаемости, но только при условии линейного отклика, который выражается как

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (5)$$

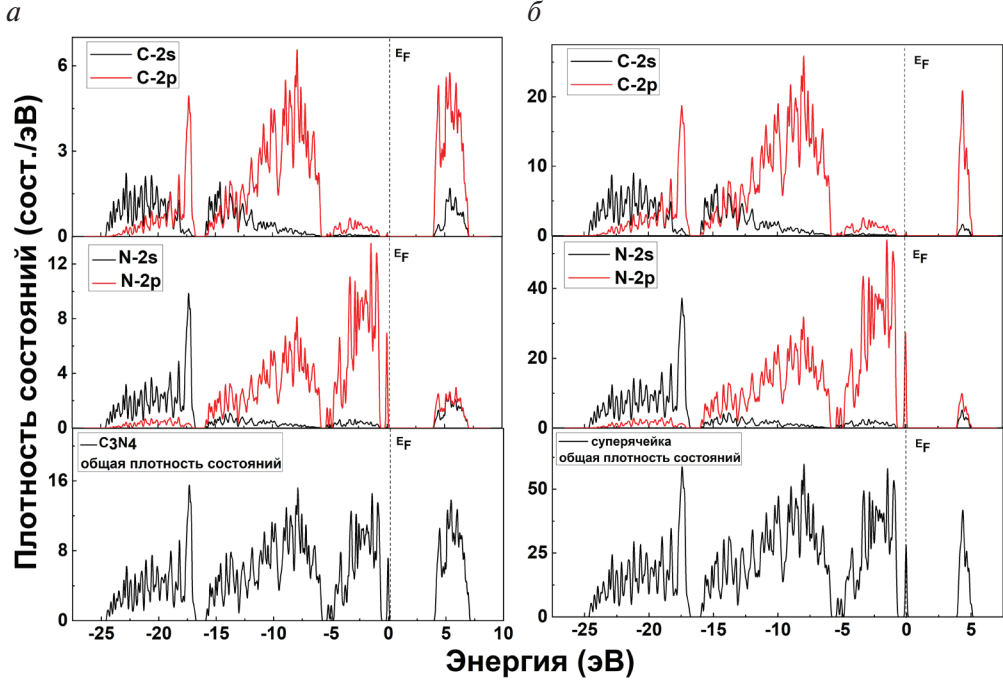


Рис. 18. Полная и частичная плотность состояний объемного C₃N₄ (а) и суперъчейки (б)

Согласно принципу суперпозиции и корреляции причинности соотношения Крамерса — Кронига между вещественной и мнимой частью диэлектрические функции выражаются как

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} + \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \end{aligned} \quad (6)$$

Формула (5) может быть использована для исследования зонной структуры и оптических свойств кристалла, где ω — угловая частота. Комплексная диэлектрическая функция широко используется для изучения оптических свойств материалов; действительная ε_1 и мнимая

часть ϵ_2 диэлектрической функции выражаются соответственно следующим образом:

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 + k(\omega)^2,$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega),$$

$n(\omega)$ — показатель преломления; $k(\omega)$ — коэффициент экстинкции, который относится к стандартным условиям отражения, преломления и поглощения полупроводника.

Диэлектрическая функция C_3N_4 представлена на рис. 19. У действительной и мнимой части есть два максимума. Первый пик в реальной части появляется раньше, чем второй пик в мнимой части, значение пика высокое. Второй пик в реальной части также появляется раньше, чем второй пик в мнимой части, но значение пика низкое. Чем больше диэлектрическая проницаемость, тем сильнее способность связывать заряд и тем лучше изоляция материала.

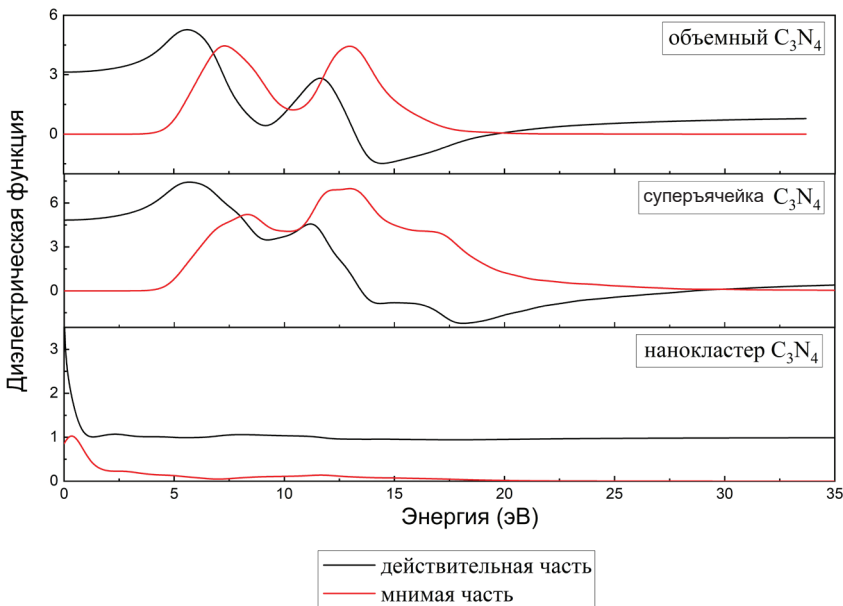


Рис. 19. Спектральные зависимости диэлектрической функции объемного C_3N_4 , суперъчейки C_3N_4 и нанокластера C_3N_4

Поглощение объемного C_3N_4 , суперъчейки и нанокластера показывает (рис. 20), что есть два пика поглощения для поглощения света в ультрафиолетовой области (88, 145 нм), (101, 187 нм), (105, 255 нм) со-

ответственно. В случае нанокластера второй пик размыт из-за появления поверхностных состояний. Спектр светопроницаемости отображает широкий интервал фотопроводимости и высокий пик C_3N_4 . Данные результаты демонстрируют, что материалы на основе C_3N_4 с хорошей оптической проводимостью перспективны в области фотоэлектрического оборудования.

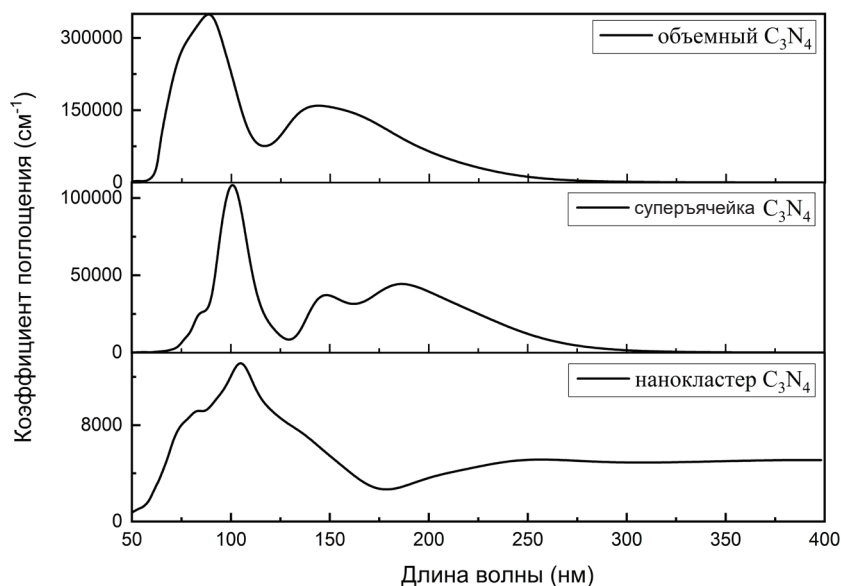


Рис. 20. Спектры поглощения объемного C_3N_4 , суперъячейки C_3N_4 и нанокластера C_3N_4

Чистый C_3N_4 является широкозонным изолятором. В случае оптимизации суперъячейки без ограничения симметрии возникает некоторый беспорядок в атомной структуре C_3N_4 (т. е. среднеквадратическое отклонение рассчитанных положений атомов от стехиометрического составляет $0,3 \text{ \AA}$). Однако такой беспорядок не приводит к значительным изменениям в электронной структуре (рис. 21). Изменение зонной структуры (рис. 22, *a–б*) вызвано появлением неэквивалентных атомов. Величина прямой запрещенной зоны практически не изменяется. Таким образом, небольшое количество беспорядка не вызывает люминесценции в этой системе, но вызывает значительные изменения оптических свойств (рис. 23). Сдвиг в спектрах поглощения в область коротких длин волн аналогичен сдвигу, наблюдаемому при образовании вакансий в объеме C_3N_4 . Образование вакансий

азота приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны примерно на 2 эВ (рис. 21 и 22, *г*), а в присутствии углеродной вакансии происходит исчезновение запрещенной зоны (рис. 21 и 22, *в*).

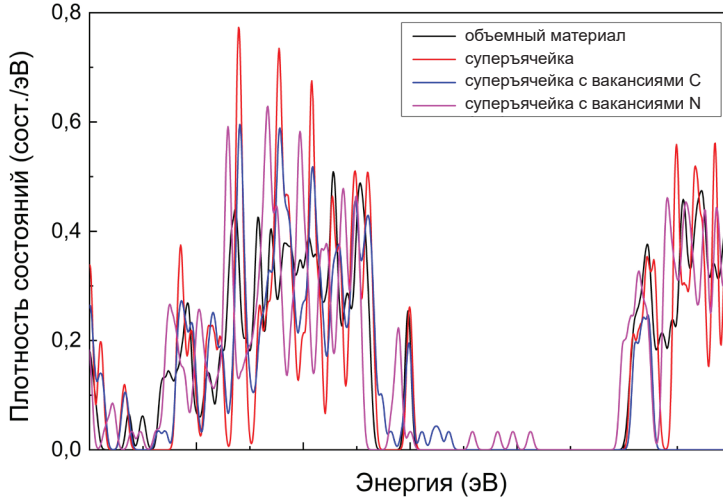


Рис. 21. Полные плотности состояний для различных конфигураций C_3N_4

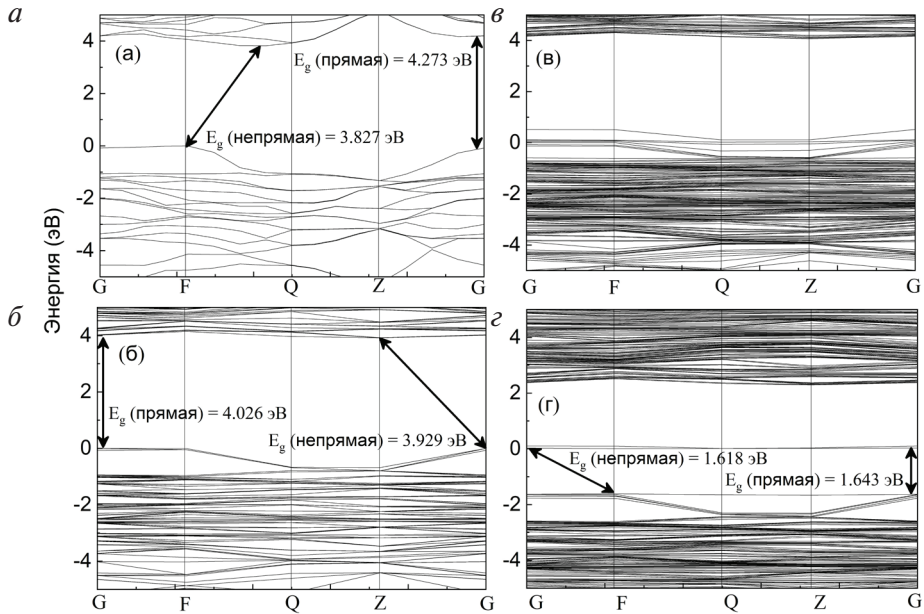


Рис. 22. Зонная структура объемного C_3N_4 (*а*), неупорядоченной суперъячейки C_3N_4 (*б*), суперъячейки C_3N_4 с вакансиями углерода (*в*) и суперъячейки C_3N_4 с вакансиями азота (*г*)

Согласно спектрам поглощения, показанным на рис. 23, поглощение объемного C_3N_4 ограничено УФ-областью спектра, тогда как поглощение ниже УФ-области характерно для суперъячейки. Вклад вакансий отчетливо виден на рис. 23. Функция поглощения не отклоняется заметно от кривой для слегка разупорядоченного чистого объемного C_3N_4 (рис. 23). Наличие вакансий существенно влияет на энергию перехода из валентной зоны (ВЗ) в зону проводимости (ЗП) (см. рис. 22, *a*), но для функции поглощения ключевым параметром является устранение симметрии.

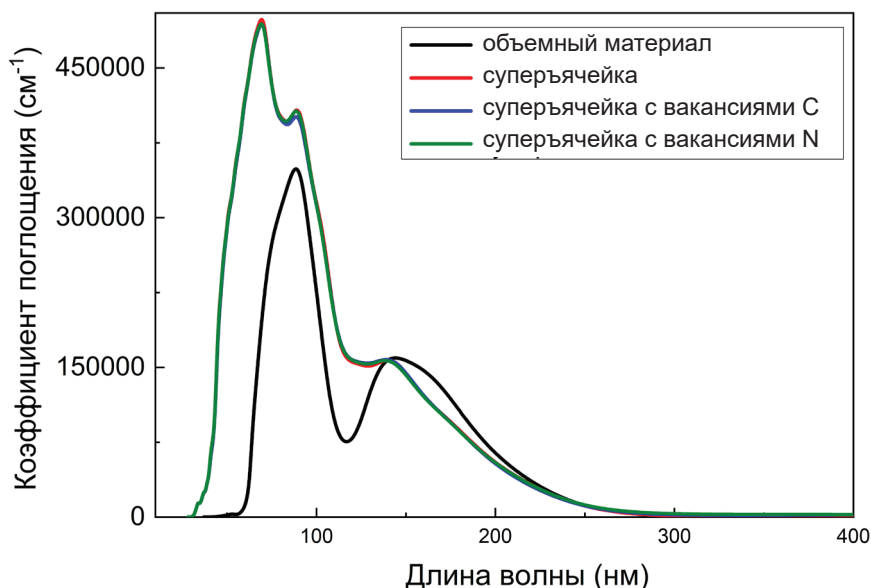


Рис. 23. Спектральные зависимости коэффициента поглощения для различных конфигураций C_3N_4

Для моделирования спектров поглощения поверхности C_3N_4 были рассчитаны параметры решетки объемного материала. Затем увеличили параметр решетки вдоль оси c кристалла (рис. 24) и смоделировали пластину. Обычно при расчетах используется пластина из не менее 6 слоев в периодических граничных условиях. Наночастицы имеют такой размер (более 10 нм), при котором атомная структура поверхности в основном похожа на объемную. Далее сравнивают значение заряда атомов с величиной заряда в объеме и проверяют, какие атомы имеют наибольшее различие. Следом пассивируют эти атомы водородом, кислородом и фтором. После оптимизации необходимо найти конфи-

гурацию с наименьшей полной энергией. В рассматриваемом случае моделирование является проверкой вклада поверхностных состояний.

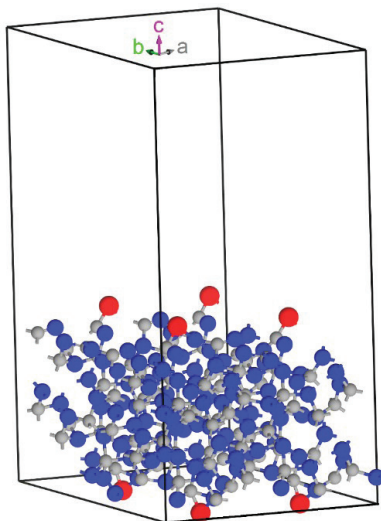


Рис. 24. Поверхность C_3N_4 (001), пассивированная кислородом

В процессе моделирования поверхности использовалась пластина из 230 атомов (рис. 24). Результаты расчетов демонстрируют значительное (около 2,5 эВ) уменьшение ширины запрещенной зоны (рис. 25 и 26, *a*). Видимое уменьшение ширины запрещенной зоны может объяснить появление люминесценции в наноразмерном C_3N_4 .

Видимое уменьшение ширины запрещенной зоны соответствует появлению оборванных связей на нескольких поверхностных атомах, которые обеспечивают изменение электронной структуры (рис. 27, *a, z*). Такие атомы являются источником химической активности поверхности. Для оценки химической активности был проведен расчет энергий образования пассивации этих центров водородом, кислородом (рис. 24) и фтором. Кислород является естественным источником пассивирующих агентов из воздуха. Для искусственной пассивации были выбраны водород и фтор как противоположные (восстанавливающие против окисления) вещества. Расчетные энергии образования составляют $-1,32$; $-2,31$ и $-5,62$ эВ для водорода, кислорода и фтора соответственно. Данные результаты свидетельствуют о значительной химической активности оборванных связей на поверхности C_3N_4 (001), которая неизбежно пассивируется в условиях окружающей среды.

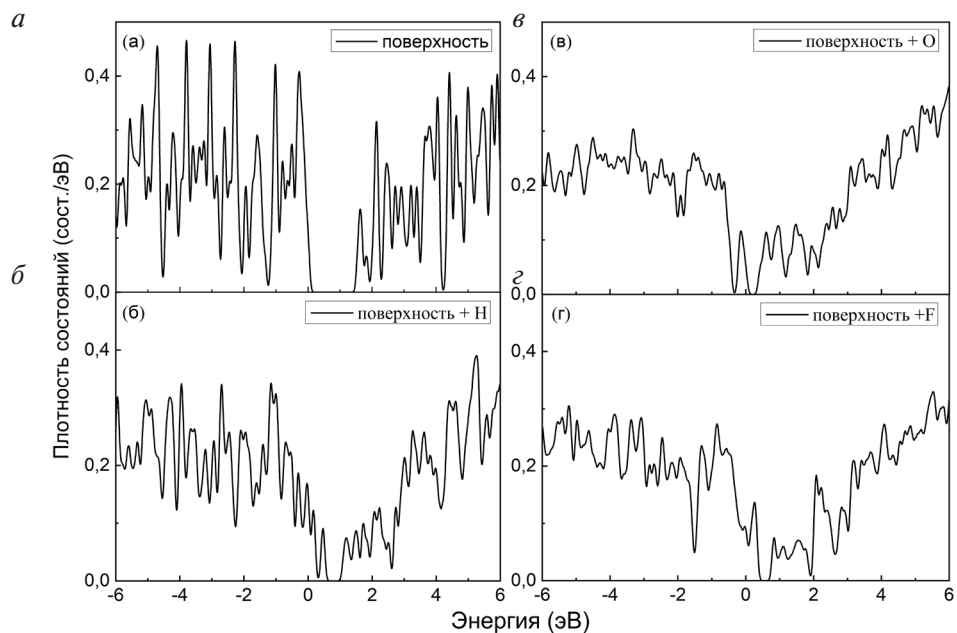


Рис. 25. Полные плотности состояний чистой (а) и пассивированной водородом (б), кислородом (в) и фтором (г) поверхности C_3N_4 (001)

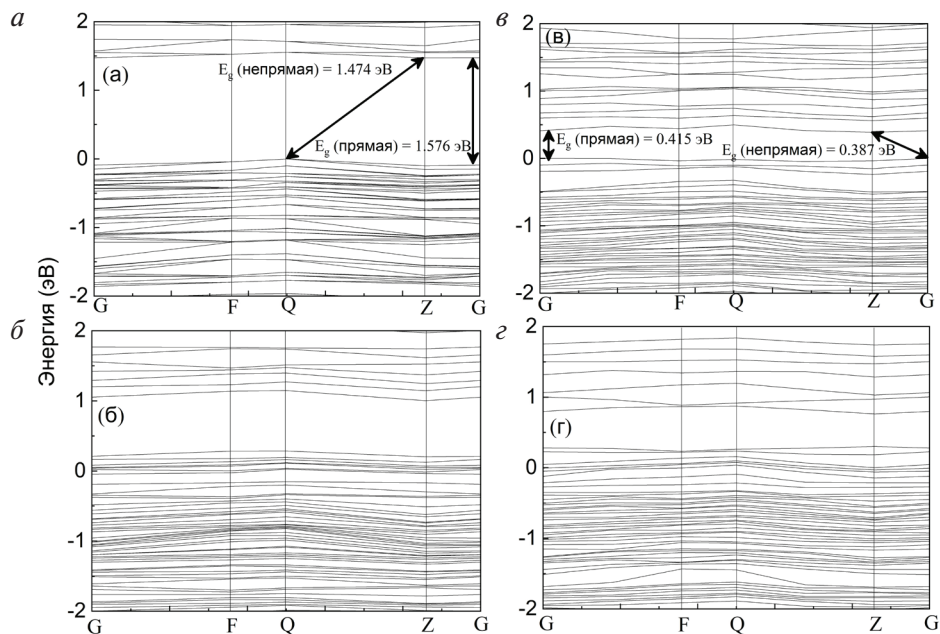


Рис. 26. Зонная структура чистой (а) и пассивированной водородом (б), кислородом (в) и фтором (г) поверхности C_3N_4 (001)

Пассивирование приводит к резким изменениям электронной структуры поверхности (рис. 27, *а, з*), но также обеспечивает видимое влияние электронной структуры объема (рис. 27, *б, в, д, е*). Пассивация одновалентными частицами может индуцировать магнитный момент на пассивированном атоме, который изначально не является магнитным. Возникновение магнитного момента вызвано взаимодействием одновалентных частиц с немагнитной неподеленной парой, которые обеспечивают образование неспаренных электронов этого атома. В случае взаимодействия одного и того же атома с двухвалентными частицами оба электрона неподеленной пары участвуют в образовании ковалентной связи. Таким образом, можно обсуждать гидрирование и особенно фторирование как метод получения химически стабильных *sp*-магнитных материалов.

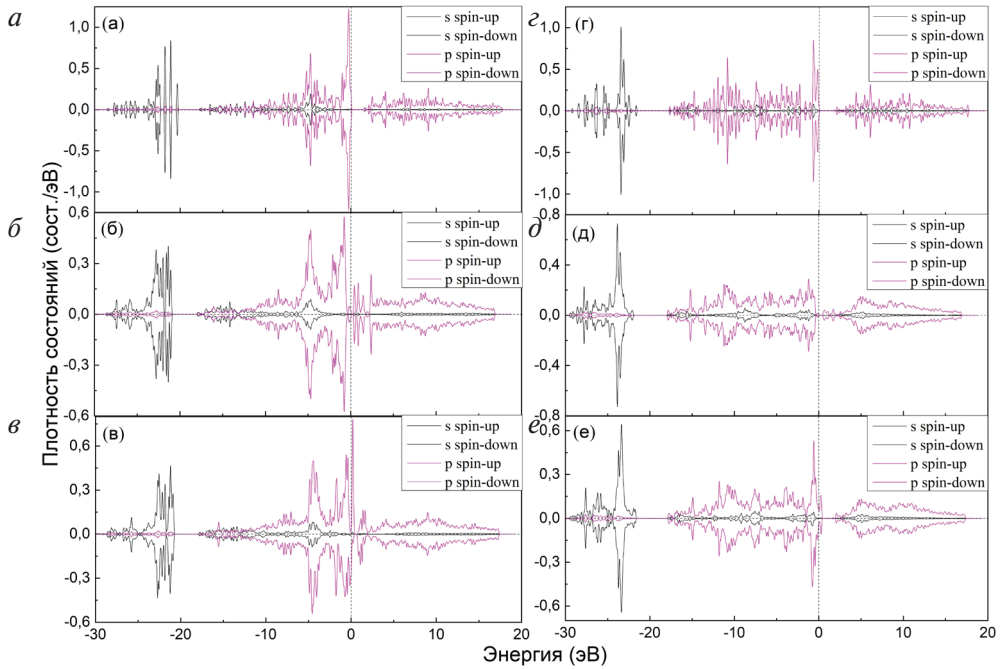


Рис. 27. Спин-поляризованные плотности состояний для атома азота с оборванной связью на поверхности C_3N_4 (*а*) и внутри центральной объемной части пластины (*з*), эти же атомы после пассивации поверхности кислородом (*б, д*), эти же атомы после пассивации поверхности фтором (*в, е*)

Пассивация поверхности разными элементами приводит к значительным изменениям электронной структуры (см. рис. 25 и 26). Фото-

рирование и гидрирование приводят к исчезновению запрещенной зоны, что соответствует частичному насыщению оборванных связей, доступных для взаимодействия с одноатомными частицами. Окисление приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны до значения $\sim 0,39$ эВ, что качественно согласуется с экспериментальными результатами. Наблюдается значительное изменение поглощения (около 120 нм) C_3N_4 , на поверхности которого находится атом водорода (показано на рис. 28) по сравнению с другими поверхностями. Как для объемного C_3N_4 , так и для поверхности C_3N_4 оптические свойства в основном зависят от атомной структуры и симметрии, а не от наличия дефектов и их дальнейшей пассивации. В целом оптические функции поверхности и объемного материала с различными дефектами аналогичны.

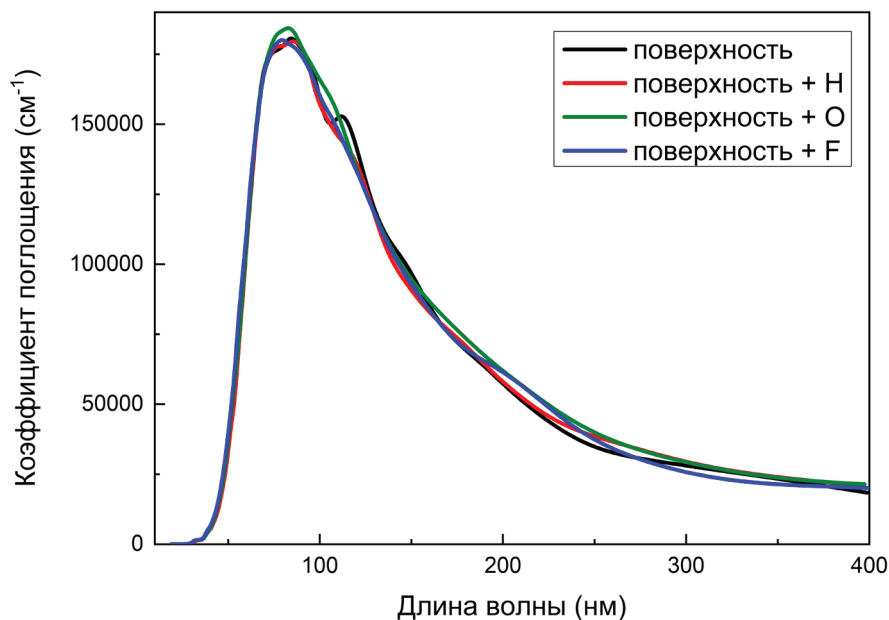


Рис. 28. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для поверхности C_3N_4

Для моделирования наночастиц целесообразно начинать расчет со стехиометрической структуры C_3N_4 внутри пустого ящика (рис. 29). Как для пластины, так и для нанокластера на первом этапе распознаются активные центры, а далее проводится моделирование его пассивации. Энергии образования рассчитывались по стандартной формуле

$$E_{form} = \frac{E_{products} - (E_{host} + mE_{mol}/2)}{m},$$

где E_{mol} — энергия одиночной молекулы в пустом ящике; E_{host} — полная энергия системы до присоединения m атомов. Поскольку рассматривались только двухатомные молекулы, необходимо разделить энергию молекулы на два.

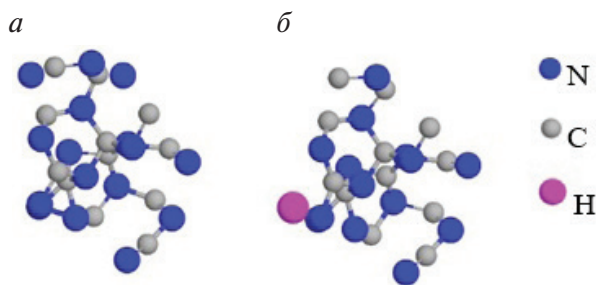


Рис. 29. Оптимизированная атомная структура чистого (а) и пассивированного (б) нанокластера C₃N₄

Электронная структура нанокластера свидетельствует о наличии оборванных связей на поверхности (рис. 30).

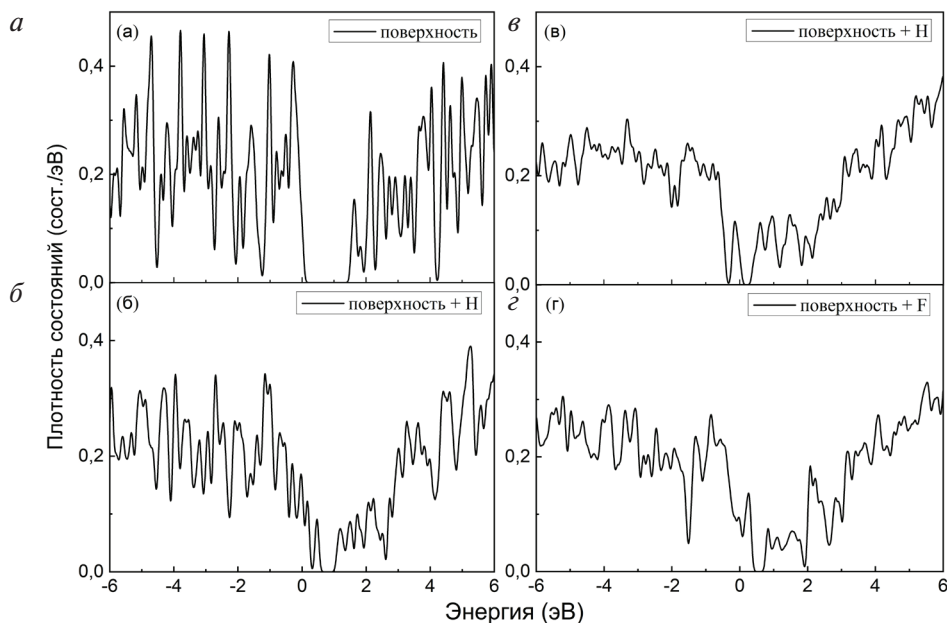


Рис. 30. Полные плотности состояний на поверхности исходного (а) и пассивированного водородом (б), кислородом (в) и фтором (г) нанокластера C₃N₄

Отрицательный знак и большая величина энергий образования $-4,40$ эВ, $-6,99$ и $-7,11$ эВ/атом свидетельствуют о химической активности кластера. Следует отметить, что некоторые атомы на поверхности нанокластеров могут отщепляться в процессе пассивации. Точно так же пассивация поверхности приводит к видимым изменениям электронной структуры (рис. 30 и 31).

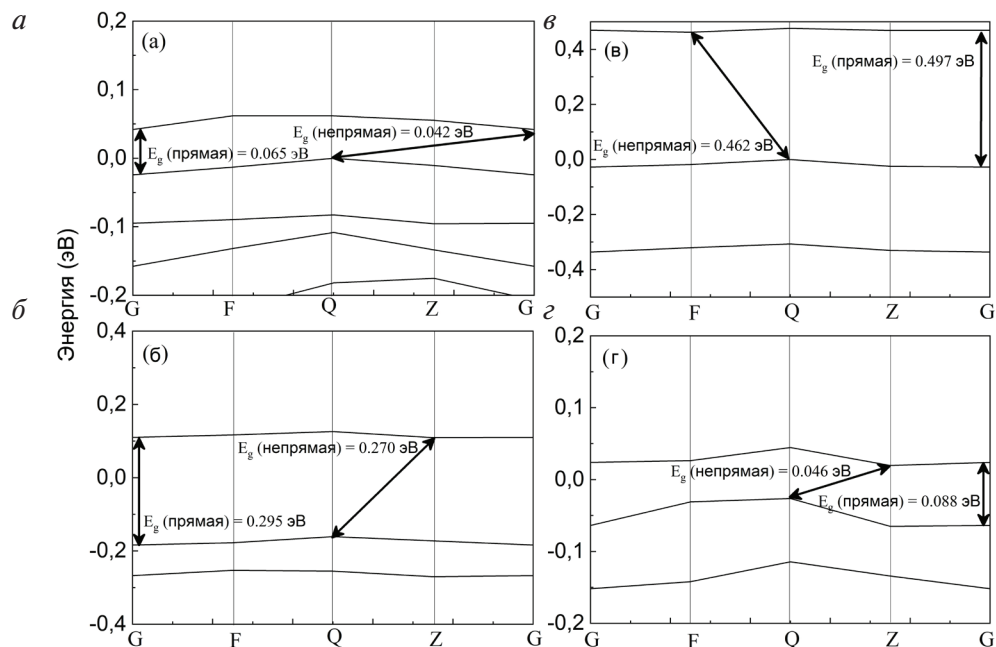
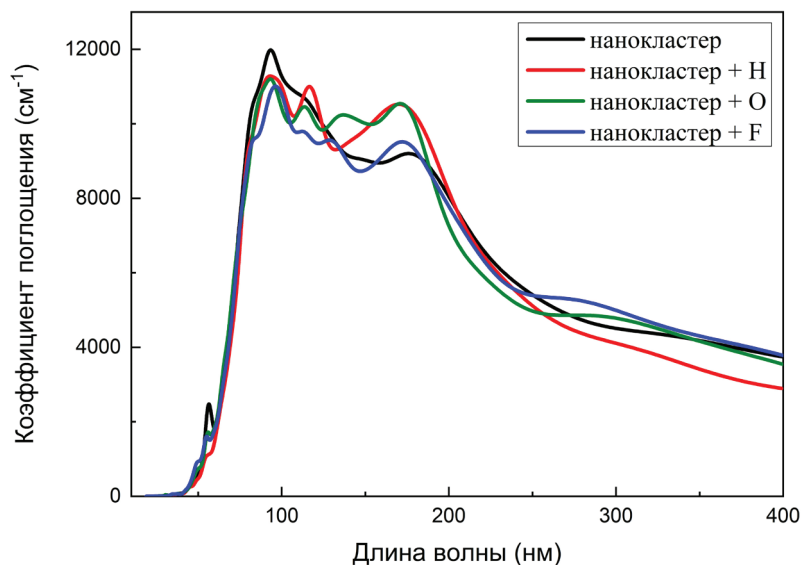


Рис. 31. Зонная структура поверхности исходного (а) и пассивированного водородом (б), кислородом (в) и фтором (г) нанокластера C_3N_4

Окисление и гидрирование приводят к образованию непрямой запрещенной зоны $0,27$ и $0,46$ эВ, что качественно согласуется с экспериментальными результатами. Спектр поглощения нанокластеров C_3N_4 (рис. 32) отличается от спектра для поверхностей, объема и вакансий. Нанокластеры C_3N_4 демонстрируют наличие продолжающихся «горных пиков» (примерно 95 , 110 , 135 и 175 нм), полученных в области ниже УФ с низкими интенсивностями. Такое поведение отличается от шаблонов, типичных для других более объемных систем, вызванных значительными изменениями в атомной структуре нанокластеров (см. рис. 29).

Рис. 32. Спектр поглощения для нанокластера C_3N_4

Еще одним примером могут служить окисленные листы борофена (БЛ). Стабильность борофена в условиях окружающей среды и его физические свойства будут рассмотрены далее. Исследование двумерных материалов, помимо графена, — развивающаяся область современных наук о материалах. Монослои бора (борофен) относятся к этому классу. Несмотря на то что за последние годы было выполнено более 50 работ по моделированию структурного состава и физических свойств этого материала, теоретическая оценка химической устойчивости не проводилась. В данном примере рассматривается пошаговое моделирование окисления свободностоящих слоев бора. Процесс окисления будет экзотермическим и приведет к образованию пеноподобных пленок оксида бора с вкраплениями кластеров бора. Физические свойства листов окисленного борофена (ОБЛ) указывают на его возможное применение в области солнечной энергетики, датчиков, покрытий и спинтроники. Множественные структурные фазы имеют почти одинаковую полную энергию, приходящуюся на один атом бора. Эти структурные формы БЛ можно разделить на несколько групп, обозначаемых греческими буквами. Наиболее энергетически выгодными являются так называемые β - и χ -типы БЛ. Первый тип можно охарактеризовать как непрерывные БЛ с треугольной решеткой, рядом с которой находятся пары гексагональных пор (рис. 33). Число таких пар гексагональ-

ных пор на единицу площади может варьироваться в пределах данного типа. Второй тип имеет аналогичную кристаллическую структуру (рис. 34). Расстояние между порами для данного типа БЛ может быть различным. Для дальнейшего моделирования были выбраны две структуры (по одной от каждого класса БЛ) с минимальным числом атомов в суперъячейках.

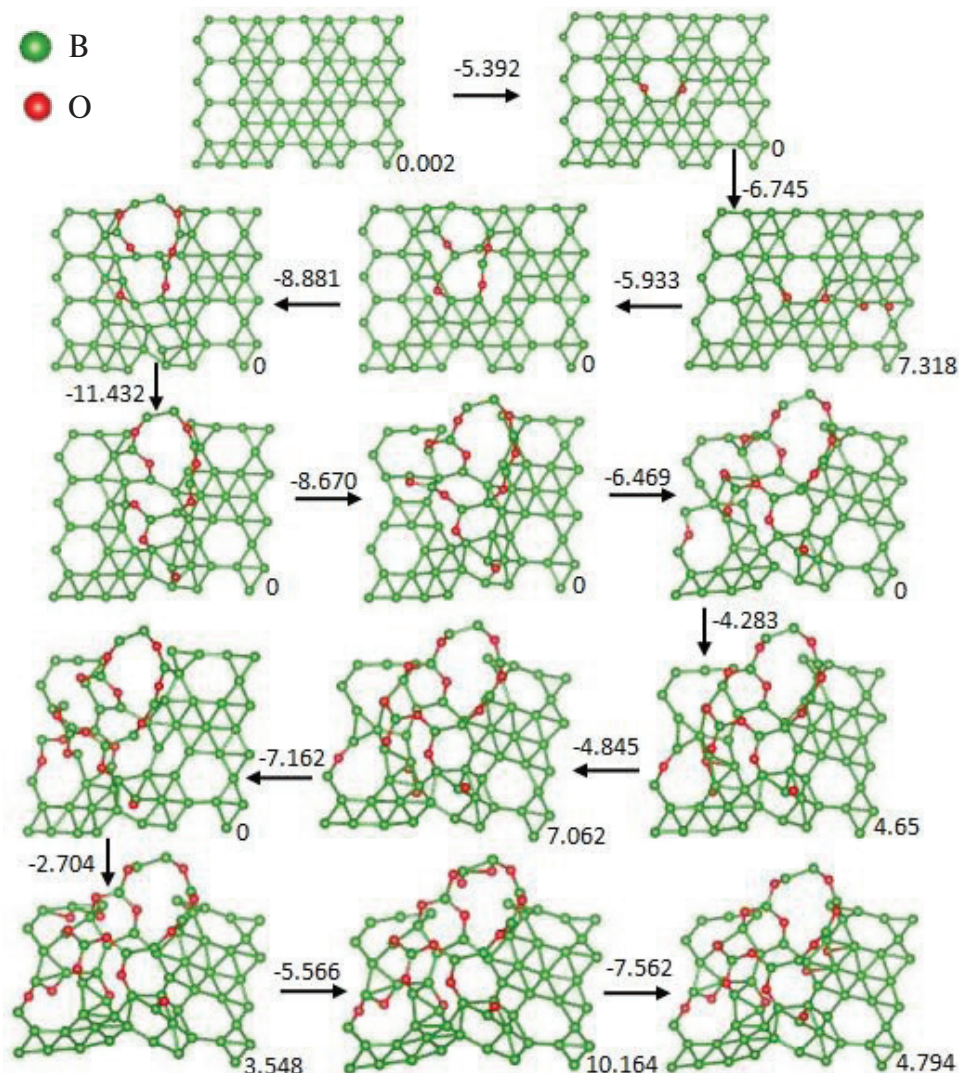


Рис. 33. Оптимизированная атомная структура первых стадий процесса окисления борсодержащего листа β -типа (цифры возле стрелок — энергии образования, эВ, числа в углу структур — полный магнитный момент суперъячейки μ_B)

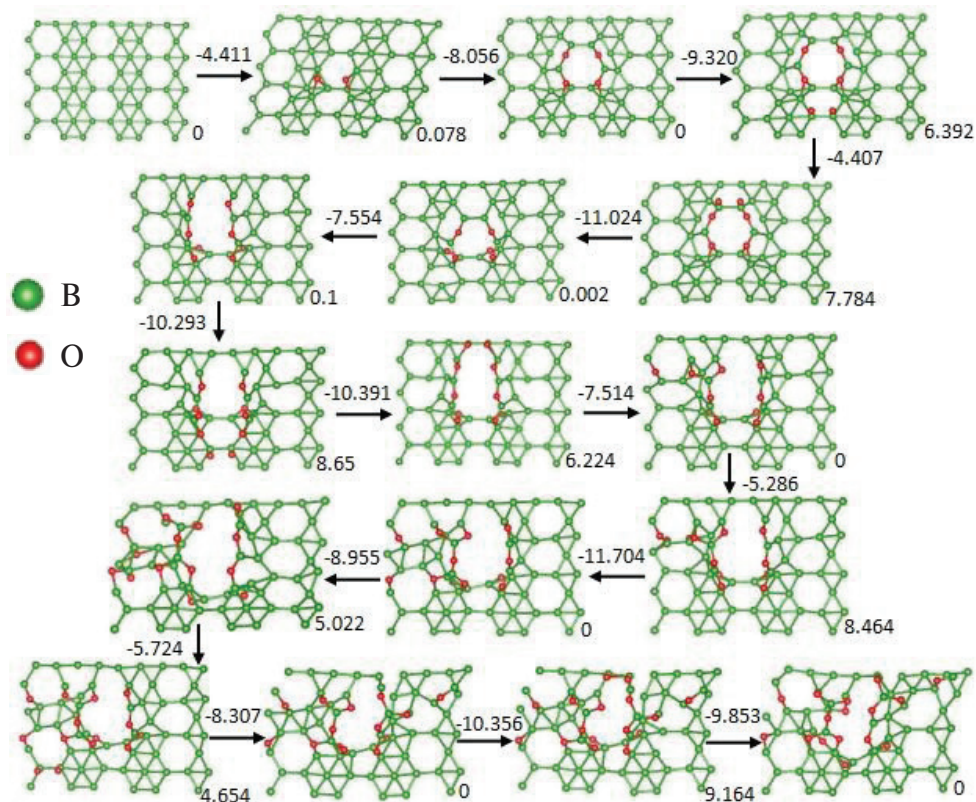


Рис. 34. Оптимизированная атомная структура первых стадий процесса окисления листа бора χ -типа (цифры возле стрелок — энергии образования, эВ, числа в углу структур — полный магнитный момент суперъядейки μ_B)

Для обоих типов изученных БЛ было обнаружено, что первой стадией окисления является разложение молекулярного кислорода на краях гексагональной поры (см. рис. 33, 34). Для проверки благоприятности этого процесса был проведен расчет энергии образования по стандартной формуле

$$E_{form} = E(host + guest) - [E(host) + E(guest)],$$

где $E(host + guest)$ — энергия системы после разложения атома кислорода; $E(host)$ — полная энергия системы до этого процесса; $E(guest)$ — энергия молекулы кислорода в основном (триплетном) состоянии в газовой фазе.

Результаты расчетов показывают, что для обоих типов рассмотренных БЛ данный процесс является чрезвычайно энергетически выгодным.

Процесс должен быть безбарьерным, так как величина энергии образования в несколько раз превышает энергию активации кислорода на чистом и легированном графене.

Поскольку искажение монослоя в результате первой стадии окисления увеличивает количество неэквивалентных пар атомов, далее рассмотрим разложение молекул кислорода вблизи гексагональных пор и на атомах бора. Результаты расчетов (см. рис. 33, 34) свидетельствуют о схожести закономерностей дальнейшего окисления для обоих типов БЛ: окисление продолжается сначала на границах гексагональных пор, а затем идет глубже, в области сплошной треугольной решетки. Дальнейший процесс окисления происходит от краев гексагональных пор к участкам треугольной решетки. Последующие стадии окисления приводят к образованию пенообразных структур в обоих рассматриваемых типах БЛ (рис. 35). Отметим, что в обоих исследованных структурах в процессе окисления происходит образование кластера неокисленного бора с атомной структурой, подобной B12. На основании результатов моделирования, которые демонстрируют сходство двух репрезентативных выборок разных типов БЛ, можно предположить, что полученные результаты действительны для всех БЛ. Поэтому, как и для фосфора, для БЛ требуется изготовление дополнительного защитного покрытия из химически инертного материала (например, hBN).

Хемосорбция — это адсорбция, при которой молекула адсорбата и атом (или молекула) твердой поверхности подвергаются переносу электронов, обмену или совместному использованию с образованием адсорбционной химической связи.

Для оценки наиболее активных центров окисления молекулярным водородом мы размещаем атомы кислорода над ближайшими атомами бора в разных неэквивалентных местах БЛ и после оптимизации находим конфигурацию с наименьшей полной энергией.

В отличие от графена, где образование эпоксидных групп не вызывает каких-либо магнитных моментов, окисление обоих рассмотренных типов БЛ обеспечивает появление оборванных связей, являющихся источником неспаренных электронов. Причина такого различия — нечетное количество электронов в $2p$ -оболочке бора. На ранней стадии окисления магнитные моменты достаточно велики, поскольку адсорбция атомов кислорода приводит к разрыву кратных связей. Значения магнитных моментов на суперъячейку на ранних

стадиях окисления не целые, потому что БЛ остаются металлическими. Дальнейшее окисление до последней стадии обеспечивает насыщение всех оборванных связей в χ -OBS, но удивительное сохранение магнетизма ($1 \mu_B$ на ячейку) в β -OBS. Обычно окисление обеспечивает исчезновение sp -магнетизма (также называемого $d0$ -магнетизмом) за счет насыщения всех оборванных связей, но в случае β -OBS, где особая топология предотвращает пассивацию магнитного центра, формирование этого магнитного состояния связано с появлением состояний вблизи уровня Ферми (рис. 36).

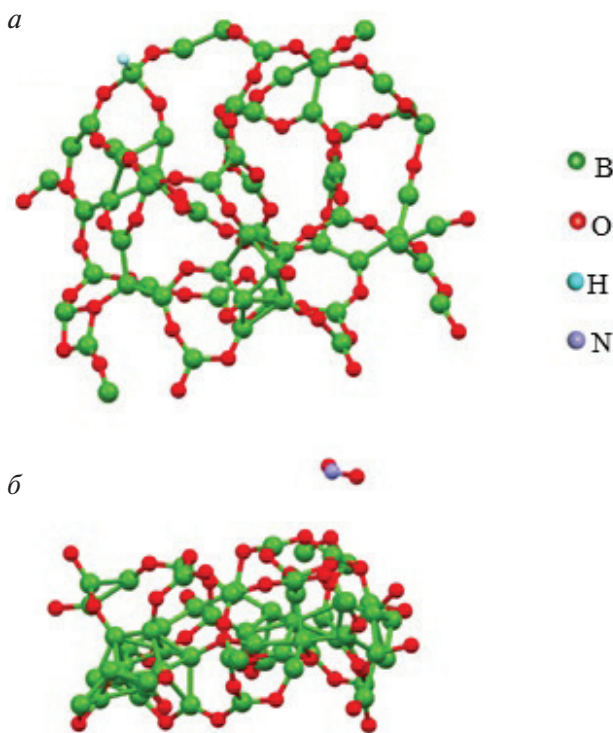


Рис. 35. Оптимизированная атомная структура полностью окисленного листа бора β -типа с магнитным центром, пассивированным атомом водорода (а), и полностью окисленного листа бора χ -типа с физически адсорбированными молекулами NO_2 (б)

Острый пик связан с одиночным электроном $2p1$, локализованным на неокисленном атоме бора, окруженном окисленными атомами бора. Сохранение магнитного момента свидетельствует об отсутствии второго атома бора, пригодного для окисления, вблизи магнитно-

го центра. Чтобы оценить магнитные взаимодействия между удаленными магнитными центрами, транслируем суперъячейку вдоль оси a и вычисляем разницу между полными энергиями систем с параллельной и антипараллельной ориентацией спинов на магнитных центрах. В расчете разность свидетельствует о магнитном взаимодействии между центрами. Величина разницы энергий между ферро- и антиферромагнитными конфигурациями составляет 5 мэВ. Обсуждаемые магнитные моменты в ОБЛ могут быть устранены с помощью одновалентных частиц, для чего было использовано моделирование гидрированных атомов бора с магнитным моментом в β -ОБЛ (см. рис. 35, a). Насыщение оборванной связи обеспечивает устранение магнитного момента, поскольку теперь неспаренный электрон на $2p$ -оболочке участвует в ковалентной связи с $1s$ -электроном водорода, что сдвигает вниз соответствующий энергетический уровень (рис. 36). В результате гидрирования магнитного центра значение ширины запрещенной зоны, рассчитанной в рамках подхода GGA, увеличилось с $\sim 0,1$ до почти 0,4 эВ. Отметим, что DFT дает заниженную оценку ширины запрещенной зоны. Для оценки значений реальной ширины запрещенной зоны используется связь между GGA и экспериментальными значениями. Таким образом, расчетное значение 0,1 эВ соответствует экспериментальному значению $\sim 0,3$ эВ с реальной шириной запрещенной зоны 0,8 эВ. Обсуждаемая пассивация является эндотермическим процессом, и для нее требуется энергия +0,53 эВ/ч. Таким образом, магнетизм в ОБЛ химически стабилен даже при комнатной температуре. Эта комбинация стабильного на воздухе ферромагнетизма и узкой запрещенной зоны делает β -ОБЛ перспективным материалом для приложений спинтроники, но требуется дальнейшее экспериментальное исследование воспроизводимости магнетизма в ОБЛ. Для немагнитного χ -ОБЛ значение расчетной ширины запрещенной зоны больше (расчетное значение ~ 1 эВ, что соответствует экспериментальным значениям порядка 1,8 эВ), что в сочетании с малым весом и гибкостью делает данный материал привлекательным, поскольку он используется для производства солнечных батарей. Множественные пики вблизи энергии Ферми (от -2 до $+2$ эВ) могут быть источником множественных оптических переходов, которые делают OBS оптически активным материалом. Появление таких пиков связано с образованием локализованных состояний электронов на связях между неокисленными атомами бора (рис. 35 и 36). Частичное окисление обеспечива-

ет разрыв непрерывной сети перекрывающихся π -орбиталей атомов бора, что приводит к открытию запрещенной зоны. Таким образом, количество пиков вблизи уровня Ферми и расстояние между пиками зависят от исходной атомной структуры борофена, которая определяет процесс окисления, от количества неокисленных атомов бора и, как следствие, локализованных состояний $2p1$ вблизи уровня Ферми.

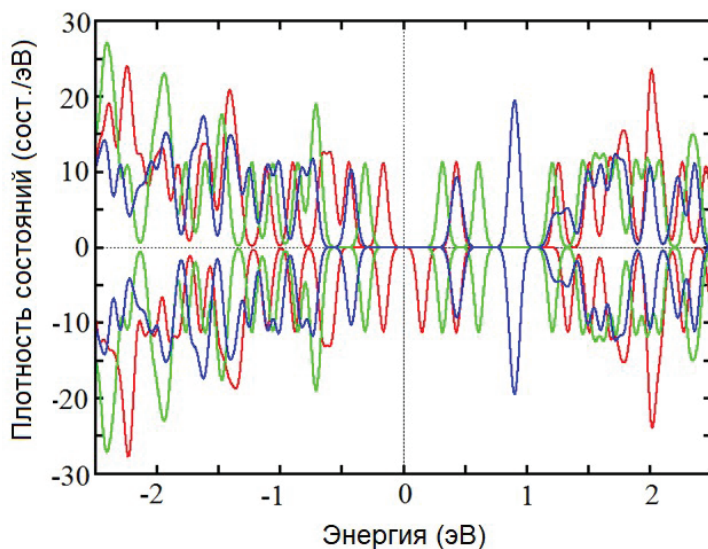


Рис. 36. Спин-поляризованная плотность состояний полностью окисленного листа бора β -типа до и после пассивации магнитного центра водородом (красная и зеленая линии соответственно) и χ -типа (синяя линия)

Рассмотрим влияние адсорбции различных молекул на их электронную структуру. При моделировании рассматривали три типа адсорбентов — диоксид азота, воду и водород. Сначала была рассчитана энтальпия адсорбции по той же формуле, которая использовалась для расчета энергии образования. В результате расчетов (табл. 3) получим устойчивую адсорбцию диоксида азота и воды на β -ОБЛ и менее стабильную адсорбцию на χ -ОБЛ.

Таблица 3

Энтальпии адсорбции, эВ/моль, выбранных газов на ОБЛ

Абсорбент/Подложка	β -ОБЛ	χ -ОБЛ
NO_2	-0,357	-0,170
H_2O	-0,386	-0,119
H_2	-0,008	-0,059

Для молекулы водорода устойчивая адсорбция будет происходить только при χ -ОБЛ, но величина энтальпии процесса довольно мала. Нестабильная адсорбция молекулы водорода на β -ОБЛ не приводит к изменению электронной структуры вблизи уровня Ферми. Напротив, все рассмотренные случаи стабильной адсорбции обеспечивают видимые изменения положения и формы некоторых пиков вблизи уровня Ферми, которые должны привести к изменению интенсивности некоторых оптических переходов (ключевые переходы показаны стрелками на рис. 37).

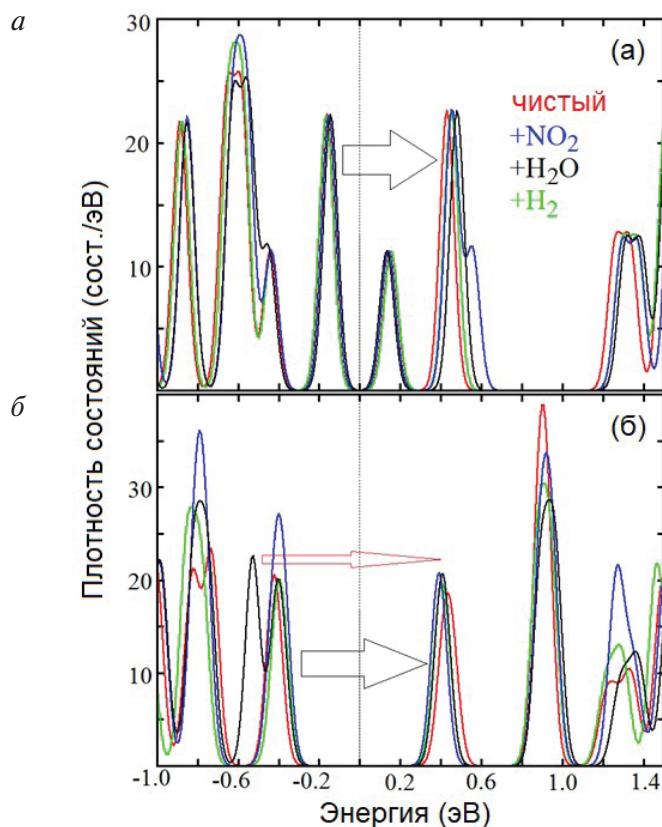


Рис. 37. Полные плотности состояний β -ОБЛ (а) и χ -ОБЛ (б) до (красный) и после адсорбции молекул диоксида азота (синий), воды (черный) и водорода (зеленый).

Стрелки указывают возможные оптические переходы, на которые влияет адсорбция молекул

Для β -ОБЛ будет происходить сдвиг спектра поглощения в коротковолновую область, а для χ -ОБЛ — сдвиг спектра поглощения

в длинноволновую область. Обратите внимание, что, как и в других наноструктурах бора, в обеих исследованных системах ОБЛ изменения электронной структуры различны для каждого типа адсорбированной молекулы, поэтому ОБЛ можно предложить в качестве чувствительного материала с высокой селективностью. Адсорбция воды обеспечивает появление состояний $\sim -0,6$ эВ, которые могут создавать дополнительные переходы. Таким образом, можно предложить ОБЛ в качестве химически стабильных датчиков влажности.

Контрольные вопросы к главе 2

1. Кратко опишите основное содержание приближения локальной плотности.
2. Что такое псевдопотенциал?
3. Что такое обменное соотношение?
4. Каковы основные методы расчета энергетических зон и их характеристики?
5. Как отличить прямую запрещенную зону от не прямой запрещенной зоны в структуре энергетической зоны?

Заключение

Теория функционала электронной плотности — очень активно развивающееся исследовательское направление. Постоянно разрабатываются всё более точные функциональные приближения обменной энергии. Теория функционала плотности является наиболее успешным подходом к вычислению электронной структуры вещества. Он предоставляет нам относительно эффективный и надежный инструмент для вычисления энергии основного состояния в реалистичных моделях объемных материалов и их поверхностей. Теория функционала плотности была обобщена для спин-поляризованных систем, многокомпонентных систем, вычисления свободной энергии при конечных температурах, моделирования сверхпроводников с механизмами электронного спаривания, релятивистских электронов, зависящих от времени явлений и возбужденных состояний, бозонов, молекулярной динамики и т. д. От физики, химии, наук о жизни до новейших наук о наноматериалах функционалы плотности становятся стандартным инструментом исследования. С помощью теории функционала плотности достигается хороший баланс между эффективностью и точностью. Метод широко используется в расчетах электронной структуры и других областях физики конденсированного состояния.

Рекомендуемый библиографический список

Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 11623–11627.

Ahmadivand, B. Ramezani Gated graphene island-enabled tunable charge transfer plasmon terahertz metamodulator / B. Ahmadivand, Z. Gerislioglu // Nanoscale. — 2019. — Vol. 11. — P. 8091–8095.

Autschbach, J. Calculating molecular electric and magnetic properties from time-dependent density functional response theory / J. Autschbach and T. Ziegler // J. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 116. — P. 891–896.

Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — P. 5648.

Birch, Francis. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals / Francis Birch // Phys. Rev. — 1947. — Vol. 71. — P. 809–824.

Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born and R. Oppenheimer // Annalen der Physik. — 1927. — Vol. 389. — P. 457–484.

Boukhvalov, D. W. Chemical functionalization of graphene / D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — Vol. 21. — P. 344205.

Boukhvalov, D. W. Defect-induced ferromagnetism in fullerenes / D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson // Eur. Phys. J. B. — 2009. — Vol. 68. — P. 529–535.

Carbon Dots Dispersed on Graphene / SiO₂/Si: A Morphological Study / G. Faggio, A. Gnisci, G. Messina [et al.] // Phys. Status Solidi A. — 2019. — Vol. 216. — P. 1800559.

Defect energy levels in HfO_2 high-dielectricconstant gate oxide / K. Xiong, J. Robertson, M. C. Gibson and S. J. Clark // Appl. Phys. Lett. — 2005. — Vol. 87. — P. 183505.

Electrical Transport through Single-Molecule Junctions: From Molecular Orbitals to Conduction Channels / J. Heurich, J. C. Cuevas, W. Wenzeland, G. Schön // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 256803.

Electronic structure, charge transfer, and intrinsic luminescence of gadolinium oxide nanoparticles: Experiment and theory / D. A. Zatsepin, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin [et al.] // Appl. Surf. Sci. — 2018. — Vol. 436. — P. 697–707.

First-principle studies of optical properties of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal / X. Lei, C. H. Wong, E. A. Buntov [et al.] // Optik — International Journal for Light and Electron Optics. — 2019. — Vol. 178. — P. 691–697.

Grabowski, B. Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum / B. Grabowski // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 134106.

Hasnip, P. J. Ab initio studies of disorder in the full Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ / P. J. Hasnip, J. H. Smith, V. K. Lazarov // J. Appl. Phys. — 2013. — Vol. 113, 17B. — P. 106.

Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — P. B864–B871.

Jaffe, J. E. Ab initio high pressure structural and electronic properties of ZnS / J. E. Jaffe, R. Pandey and M. J. Seel // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 47. — P. 6299–6303.

Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones and O. Gunnarsson // Rev. Mod. Phys. — 1989. — Vol. 61. — P. 689–746.

Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch and M. C. Holthausen. — New York : WILEY, 2001. 293 p. — ISBN 9783527303724.

Kohn, W. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn and L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140. — P. A1133–A1138.

Koopmans, Tjalling. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwertenzu den einzelnenElektroneneines Atoms / Tjalling Koopmans// Physica. Elsevier. — 1934. — Vol. 1. — P. 104–113.

- Parr, R. G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr and W. Yang. — Oxford, New York : Oxford University Press, 1989. — 333 p. — ISBN 0199878722.
- Perdew, J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew and A. Zunger // Phys. Rev. B. — 1981. — Vol. 23. — P. 5048–5079.
- Photoluminescence-Tunable Carbon Nanodots: Surface-State Energy-Gap Tuning / L. Bao, C. Liu, Z. L. Zhang, D. W. Pang // Adv. Mater. — 2015. — Vol. 27. — P. 1663–1667.
- Probing the bonding in nitrogen-doped graphene using electron energy loss spectroscopy / R. J. Nicholls, A. T. Murdock, J. Tsang [et al.] // ACS Nano. — 2013. — Vol. 7. — P. 7145–7150.
- Samara, G. A. Pressure induced phase transitions in some II–VI compounds / G. A. Samara and H. G. Drickamer // J. Physical Chemistry Solids. — 1962. — Vol. 23. — P. 457–461.
- Slater, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method / J. C. Slater // Phys. Rev. — 1951. — Vol. 81. — P. 538–390.
- Stability and magnetism of vacancy in NiO: a GGA+U study / W. B. Zhang, N. Yu, W. Y. Yu and B. Y. Tang // Phys. J. B. — 2008. — Vol. 64. — P. 153–158.
- Tailoring the Emission Color of Carbon Dots Through Nitrogen-Induced Changes of Their Crystalline Structure / L. Sciortino, A. Sciortino, R. Popescu [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2018. — Vol. 34. — P. 19897–19903.
- Theoretical description of the electrical conduction in atomic and molecular junctions / J. C. Cuevas, F. Pauly, J. Heurich [et al.] // Nanotechnology. — 2003. — Vol. 14. — P. R29–R38.
- Towards a theory of electrical transport through atomic and molecular junctions / J. C. Cuevas, J. Heurich, F. Pauly [et al.] // Phase Transitions. — 2004. — Vol. 77. — P. 175–189.
- Vosko, S. H. Ab Initio Calculation of the Spin Susceptibility for the Alkali Metals Using the Density-Functional Formalism / S. H. Vosko, J. P. Perdew // Phys. Rev. Lett. — 1975. — Vol. 35. — P. 1725–1728.
- β -C₃N₄ Nanocrystals: Carbon Dots with Extraordinary Morphological, Structural, and Optical Homogeneity / A. Sciortino, N. Mauro, G. Buscarino [et al.] // Chem. Mater. — 2018. — Vol. 30. — P. 1695–1700.

Учебное издание

Лей Сюе,
Бухвалов Данил Владимирович,
Зацепин Анатолий Федорович,
Штанг Татьяна Владимировна

**ОСНОВЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ
ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА
ПЛОТНОСТИ**

Подготовлено
редакционно-издательским отделом УрФУ

Подписано в печать 29.10.2021. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 10,0.
Уч.-изд. л. 7,1. Тираж 30 экз. Заказ 237.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>



Уральский
федеральный
университет

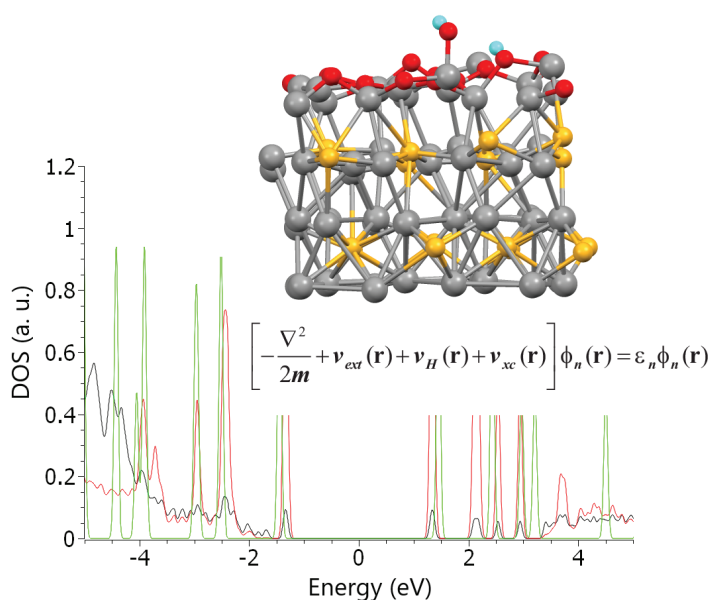
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Физико-
технологический
институт

X. LEI
D.W. BOUKHVALOV
A.F. ZATSEPIN
T.V. SHTANG

THE FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Study book



Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation

Ural Federal University
Named after the first President of Russia B. N. Yeltsin

X. Lei, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin, T. V. Shtang

THE FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Study book

Recommended by the Methodological Council
of the Ural Federal University
for university students studying in the areas of training
11.03.04 — Electronics and nanoelectronics,
11.04.04 — Micro- and nanoelectronic materials,
28.04.02 — Nanoengineering,
03.06.01 — Physics and astronomy

Yekaterinburg
Ural University Publishing House
2021

UDC 350.145(075.8)

BBC 22.31я73

O-75

Autors:

X. Lei, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin, T. V. Shtang

Reviewers:

Doctor of Physical and Mathematical Sciences A. B. Rinkevich (Head of Laboratory of Carbon Nanomaterials of IMP UB RAS, Corresponding member of RAS);
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor, M. P. Kashchenko
(Head of the Department General Physics of ULTU);
Senior Lecturer I. V. Filatova (Department of Foreign Languages, Ural Federal University)

Scientific editor: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Kurmaev Ernst Zagidovich

The fundamentals and applications of density functional theory / X. Lei, O-75 D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin, T. V. Shtang ; Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. — Yekaterinburg : Ural University Publishing House, 2021. — 60 p.

ISBN 978-5-7996-3383-7

This tutorial introduces the basic concepts behind density functional theory (DFT). The features that provide a wide application of the DFT method in solving theoretical and applied problems of condensed matter physics are highlighted.

The manual is intended for students and postgraduates of the FTI UrFU who use computational methods in their educational and scientific activities.

Bibliography: 34 titles. Fig. 37. Tab. 3.

UDC 350.145(075.8)

BBC 22.31я73

ISBN 978-5-7996-3383-7

© Ural Federal University, 2021

Contents

Foreword	4
Introduction	5
1. The Fundamental of density functional theory	7
1.1. The Schrödinger Equation	7
1.2. The Hartree — Fock Approximation	8
1.3. Hohenberg — Kohn Theorem	10
1.4. Kohn — Sham Equations	12
1.5. Local Density Approximation and Generalized Gradient Approximation	12
1.6. Pseudopotential plane wave method	14
Questions	16
2. Application of Density Functional Theory	17
2.1. Solid state physics	17
2.2. Quantum chemistry	23
2.3. Molecular electronics	24
2.4. Conductance of a hydrogen molecule	25
2.5. Materials Phase transformations and properties	28
2.6. Deficiency of Density Functional Theory	31
2.7. Examples of modeling the physical properties of solid materials	32
Questions	55
Conclusion	56
Reference	57

Foreword

The tutorial contains a description of the basics of the density functional theory, examples of its application. This tutorial introduces the basic concepts behind the density functional theory (DFT). The features that provide a wide application of the DFT method in solving theoretical and applied problems of condensed matter physics are highlighted. The manual is intended for undergraduate and postgraduate students of the Institute of Physics and Technology of UrFU studying in the areas of training 11.03.04 — Electronics and nanoelectronics, 11.04.04 — Micro- and nanoelectronic materials, 28.04.02 — Nanoengineering, 03.06.01 — Physics and astronomy, using computational methods in their educational, research and scientific activities.

A feature of this study book is the presence of English and Russian text, which will allow foreign students and graduate students to use it in their educational, research and scientific activities. Russian-speaking students will be able to master the English-language terminology.

Introduction

Density functional theory is a popular approach in first-principles calculation. The method has been the dominant technique for the quantum mechanical simulation of periodic systems in the past. Because of the development of science and technology, recently density functional theory has also been adopted by quantum chemists, now it is widely used for the simulation of energy surfaces in molecules. Here we introduce the basic concepts underlying density functional theory and outline the features that have led to its wide spread adoption.

As we all know, atoms are made up of nuclei and electrons and the structure of electronic clouds determines interatomic interactions and the basic properties of matter. First-principle methods usually apply to studies the electronic structure of matter. To increase the size of considered systems we must use a certain approximate method to simplify description of the multi-particle system. At the first step, we separate the motion of the nucleus from the electron. In other words, the transformation of a multi-particle system to a multi-electron system, known as the adiabatic approximation.



Walter Kohn receiving his Nobel Prize from His Majesty the King at the Stockholm Concert Hall

In order to solve the systems beyond hydrogen atom, the multi-electron problem is transformed into a single-electron problem when each electron considered as existing in effective field created by nuclei and other electrons (Hartree–Fock equation). But the serious disadvantage of this approximation is to ignore the correlation energy between electrons with antiparallel spins. Various approximation used for take into account exchange-correlation energy.

The next step in development of density functional theory is Hohenberg-Kohn theorem. The core idea of the approach is to use the density of particles to reflect the properties of the ground state of molecules, atoms and solids, so that the corresponding electronic structure and total energy can be obtained. However, the Hohenberg-Kohn theorem cannot solve the difficulty of kinetic energy functional in the interaction, so the Kohn-Sham equation is proposed.

In figure Walter Kohn was awarded with the Nobel Prize in Chemistry in 1998 for his development of the density functional theory.

1. The Fundamental of Density Functional theory

The density functional theory (DFT) is presently the most successful approach to compute the electronic structure of matter. Its applicability ranges from atoms, molecules and solids to nuclei, and quantum and classical fluids.

In its original formulation, the density functional theory provides properties of a systems in the ground state and the description of the electron density plays a key role.

DFT predicts a large variety of molecular properties: molecular structures, vibrational frequencies, atomization energies, electric and magnetic properties, reaction paths etc.

The original density functional theory has been generalized to deal with many different situations: spin polarized systems, multicomponent systems such as nuclei and electron hole droplets, free energy at finite temperatures, superconductors with electronic pairing mechanisms, relativistic electrons, time-dependent phenomena and excited states, bosons, molecular dynamics, etc. Further, we provide more detailed inside in current density functional theory and report several examples of the application of this approach for «realistic systems».

1.1. The Schrödinger equation

The ultimate goal of most appproaches in solid state physics and quantum chemistry is the solution of the time-independent, non-relativistic Schrödinger equation

$$\widehat{H}\Psi_i(\overline{x_1}, \overline{x_2}, \dots, \overline{x_N}, \overline{R_1}, \overline{R_2}, \dots, \overline{R_M}) = E_i \Psi_i(\overline{x_1}, \overline{x_2}, \dots, \overline{x_N}, \overline{R_1}, \overline{R_2}, \dots, \overline{R_M}).$$

\widehat{H} is the hamiltonian for a system consisting of M nuclei and N electrons:

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{z_A z_B}{R_{AB}}.$$

Here A and B run over the M nuclei while i and j denote the N electrons in the system.

The first two terms describe the kinetic energy of the electrons and nuclei. The other three terms represent the attractive electrostatic interaction between the nuclei and the electrons and repulsive potential due to the electron-electron and nucleus-nucleus interactions.

Born — Oppenheimer approximation: due to their masses the nuclei move much slower than the electrons, we can consider the electrons as moving in the field of fixed nuclei, the nuclear kinetic energy is zero and their potential energy is merely a constant. Thus, the electronic hamiltonian reduces to

$$\widehat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \widehat{T} + \widehat{V}_{Ne} + \widehat{V}_{ee}.$$

The solution of the Schrödinger equation with \widehat{H}_{elec} is the electronic wave function Ψ_{elec} and the electronic energy E_{elec} . The total energy E_{tot} is then the sum of E_{elec} and the constant nuclear repulsion term E_{nuc} .

$$\widehat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec},$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc},$$

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{z_A z_B}{R_{AB}}.$$

1.2. The Hartree — Fock approximation

Suppose that Ψ_0 (the ground state wave function) is approximated as an antisymmetrized product of N orthonormal spin orbitals $\psi_i(\vec{x}_i)$, each a product of a spatial orbital $\phi_k(\vec{r})$ and a spin function $\sigma(s) = \alpha(s)$ or $\beta(s)$, the Slater determinant:

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

The Hartree — Fock approximation is the method whereby the orthogonal orbitals ψ_i are found that minimize the energy for this determinantal form of Ψ_0 :

$$E_{HF} = \min(\Psi_{HF} \rightarrow N) E[\Psi_{HF}].$$

The expectation value of the hamiltonian operator with Ψ_{HF} is given by

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}),$$

$$H_i = \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{ext}(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x},$$

defines the contribution due to the kinetic energy and the electron-nucleus attraction:

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\vec{x}_1) \psi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2,$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2.$$

The integrals are all real, and $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$. The J_{ij} are called Coulomb integrals, the K_{ij} are called exchange integrals. We have the property $J_{ii} = K_{ii}$.

The minimization of the energy functional with the normalization conditions leads to the Hartree — Fock differential equations:

$$\hat{f} \psi_i = \epsilon_i \psi_i, i = 1, 2, \dots, N.$$

These N equations have the appearance of eigenvalue equations, where the Lagrangian multipliers are the eigenvalues of the operator \hat{f} . The Fock operator \hat{f} is an effective one-electron operator defined as

$$\hat{f} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i). \quad (1)$$

The first two terms are the kinetic energy and the potential energy due to the electron-nucleus attraction. $V_{HF}(i)$ is the Hartree — Fock potential, the average repulsive potential experience by the i 'th electron due to the remaining $N-1$ electrons, and it is given by:

$$V_{HF}(\bar{x}_1) = \sum_j^N \left(\hat{J}_i(\bar{x}_1) - \hat{K}_j(\bar{x}_1) \right),$$

$$\hat{J}_i(\bar{x}_1) = \int \left| \psi_j(\bar{x}_2) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} d\bar{x}_2. \quad (2)$$

The Coulomb operator \hat{J} represents the potential that an electron at position \bar{x}_1 experiences due to the average charge distribution of another electron in spin orbital ψ_j . The second term is the exchange contribution to the HF potential. It has no classical analog and it is defined through its effect when operating on a spin orbital:

$$\hat{K}_j(\bar{x}_1) \psi_i(\bar{x}_1) = \int \psi_j^*(\bar{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\bar{x}_2) d\bar{x}_2 \psi_j(\bar{x}_1).$$

The HF potential is non-local and it depends on the spin orbitals. Thus, the HF equations must be solved self-consistently. The Koopman's theorem provides a physical interpretation of the orbital energies: it states that the orbital energy is an approximation of minus the ionization energy associated with the removal of an electron from the orbital.

1.3. Hohenberg — Kohn theorem

Hohenberg — Kohn theorem considered heterogeneous electron gas, one of its core elements: The ground state of interacting multibody system is determined by the density function $\rho(r)$ of particle number.

In the adiabatic approximation, it is usually described that N electron multibody problems correspond to the hamiltonian H is

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,l} \frac{Ze^2}{|r_i - R_l|}.$$

Transform H into:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext}.$$

Where T is the kinetic energy of the system, V_{ee} is Coulomb interaction between electrons, V_{ext} as an external disturbance potential.

$$T + V_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|},$$

$$V_{ext} = \sum_i V(r_i) = \sum_i \int d^3r V(r) \delta(r - r_i).$$

Here the $V(r)$ stands for a single electron defined extraterritorial potential, it is compared with the ground state electron density $\rho(r)$ of the system.

When $V(r)$ is a given, the ground state wave function of the corresponding system can be obtained, and because $V(r)$ and $\rho(r)$ correspond to each other, so the ground state energy, the kinetic energy and electron interaction can be expressed as $E[\rho]$, $T[\rho]$ and $V_{ee}[\rho]$. In this way, we usually describe the basic variables of all the physical properties of the ground state of the multielectron system as the density of the ground state.

The second of its core contents is when the number of particles is constant, the ground state energy of system can be obtained by the energy functional $E[\rho]$ to the variation of the density function. The ground state energy (energy functional) of the system is as follows:

$$\begin{aligned} E[\rho, V] &= \langle \psi[\rho] | T + V_{ee} + V_{ext} | \psi[\rho] \rangle = \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3r V(r) \rho(r) = \\ &= F[\rho] + \int d^3r V(r) \rho(r). \end{aligned} \quad (3)$$

In the upper formula (3), the physical quantity $F[\rho]$ varies with the ground state electron number density, is only functional of the ground state electron number density, and $F[\rho]$ is an unknown quantity,

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho],$$

which $E_{xc}[\rho]$ is exchange correlation interaction. Combining the particle number density function $\rho(r)$, kinetic energy $T[\rho]$ and the exchange correlation energy functional $E_{xc}[\rho]$, we can work out the ground state energy. In order to solve these quantities, the Kohn — Sham equation and the local density approximation are used.

1.4. Kohn — Sham equations

Due to the interaction between electrons, it is still not easy to solve the Schrödinger equation of the system strictly. We can only make the corresponding approximation and correction in the calculation. W. Kohn and L.J. Sham suppose that kinetic energy functional $T[\rho]$ is replaced by the particle kinetic energy functional $T_s[\rho]$, and the density function ρ is the same. Then ρ can be represented:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2.$$

Where $T_s[\rho]$ is expressed as

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int dr \psi_i(r) (-\nabla^2) \psi_i(r).$$

And then, according to $E[\rho]$, the variation of $\rho(r)$ can be replaced by the variation of $\psi_i(r)$

$$\begin{aligned} \delta\{E[\rho(r)] - \sum_{i=1}^N E_i[\int dr \psi_i^*(r) \psi_i(r) - 1]\} / \delta\psi_i(r) &= 0, \\ \{-\nabla^2 + V_{KS}[\rho(r)]\} \psi_i(r) &= E_i \psi_i(r). \end{aligned}$$

V_{KS} corresponds to the effective potential in HF equation (2).

$$\begin{aligned} V_{KS}[\rho(r)] &\equiv v(r) + V_{Coul}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] = \\ &= v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \end{aligned}$$

Solution of the problem of $\rho(r)$ and $T[\rho]$, $V_{xc}(\rho)$ is expressed as an exchange correlation potential. We must use the local density approximation to calculate $V_{xc}(\rho)$, and then we will focus on the local density approximation.

1.5. Local density approximation and generalized gradient approximation

As mentioned above, the key step in density functional theory is how to select and solve the exchange correlation energy, the essence is the calculation

of $V_{xc}(\rho)$. Because the theoretical functional is dependent on all density distributions, so $E_{xc}[\rho]$ is non-localized to ρ . Under the condition of very slow change of electron density space, energy density functional $g_r[\rho]$ becomes

$$g_r[\rho] = g_0[\rho(r)] + g_1[\rho(r)]\nabla\rho(r) + \dots$$

Coefficient g_0 and g_1 representative electron density localization function. If we look at the first case, we get the local density approximation,

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{(LDA)}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)},$$

here $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ means the average electron gas $E_{xc}[\rho]$ by using the particle $\rho(r)$ as a function. As above, the ground state of the system can be obtained from the relation between $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$.

According to the method of LDA approximation, the ground state energy of multibody system can be transformed into:

$$E^{(LDA)} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \rho(r) \frac{e^2}{|r-r'|} \rho(r') - \int d^3r \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} \rho(r).$$

The LDA approximation method is relatively simple, however, it is only used in the average electron gas, and the experiment also shows that it ignores the interaction between electrons, which makes the material research and prediction become inaccurate. With the further development of science, there are also generalized gradient approximations; this approximation has the following advantages: it can solve the inhomogeneous system, and the accuracy of the results is very high, because the generalized gradient approximation considers the charge density in the whole space. GGA is represented as:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r) \nabla \rho(r)).$$

GGA has expressions such as RPBE, WC, PBEsol or PW91, in our calculations, we can choose the appropriate approximation according to the need. An Example of GGA's, exchange: PW86, B88 ("B"), PW91, correlation: LYP,

$$\varepsilon_x^{B88}[\rho] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] - \beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sin(h)^{-1} x}, x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}.$$

GGA's improve over L (S)DA but are still not necessarily very accurate; one reason is the exchange potential doesn't necessarily have the correct qualitative behavior, B88 has the correct $-1/r$ asymptotic behavior of the energy density but not the overall exchange potential.

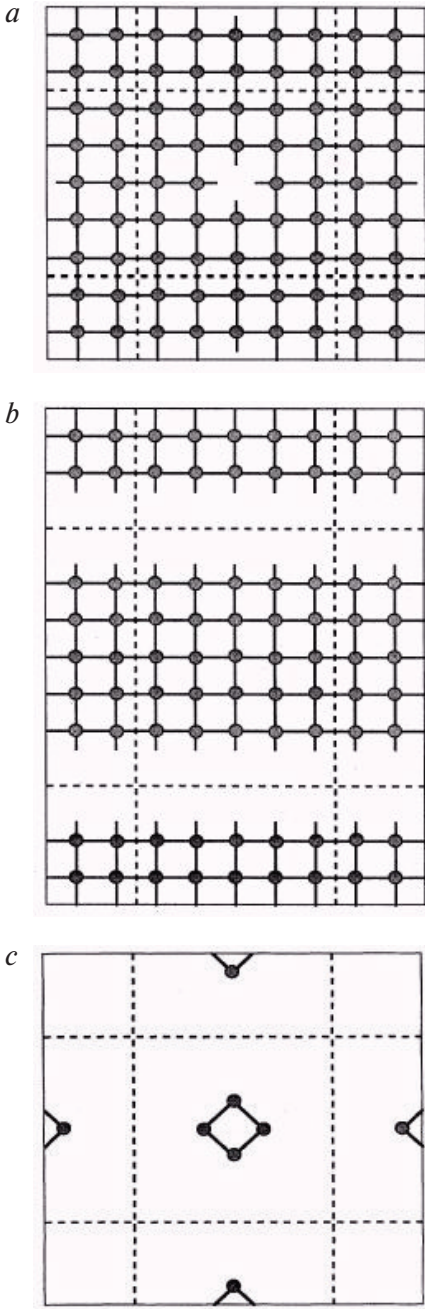


Fig. 2. Schematic illustration of a supercell geometry for a vacancy in a bulk solid (a), a surface of a bulk solid (b) and a molecule (c)

1.6. Pseudopotential plane wave method

According to the above contents, the total energy of the corresponding system and the number of ground state particles can be obtained by solving the Kohn — Sham equation, and in order to converge accurately and rapidly for the system in the self-consistent process, we must find an appropriate basis function. In specific problems, different basis functions can be used according to different objects of study, for example, the tight-binding method, pseudopotential method, affixing method and orthonormal plane wave method.

The maximum frequency pseudopotential plane wave method [12] is divided into the following categories: the first is semi-empirical model pseudopotential method, the second is empirical pseudopotential method, and the third is the first principle ab initio method for modulus conservation pseudopotential calculation. The second pseudopotential is an important method for studying the electrical and optical properties of semiconductors, the first and the third pseudopotential are the most widely used self-consistent to calculate atomic pseudopotential. The model pseudopotential is local semi-empirical pseudopotential, while the modular conserved pseudopotential has no other empirical pseudopotential.

We use computer simulation to design materials. It is hoped that the force

between atoms and the physical properties of the material can be achieved through the first principle method. For example, super-cell geometry is shown in fig. 2. It is convenient to have periodic systems such as crystals or surfaces, but for aperiodic systems, large enough super cell is needed to separate them.

Periodic boundary condition, the time independent Schrodinger equation can be written as

$$H\Psi = [T + V]\Psi = E\Psi.$$

When the potential is periodic, such as for every translation vector R , the potential is invariant.

$$V(r + R) = V(r).$$

Then the Bloch theorem tells us that the solutions of the original Schrodinger equation must satisfy the following simpler forms

$$\Psi(r) = u(r)e^{ikr}.$$

This is an emerging parameter, and different k leads to different solutions, so it should be fully defined as

$$\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ikr}.$$

Where $u_k(r)$ is a periodic function

$$u_k(r + R) = u_k(r).$$

The important result here is that we only need to calculate the atoms and electrons in the range of a unit cell (unit cell vector R). It is naturally convenient to have periodic systems such as crystals or surfaces. For aperiodic systems, large enough super cell is needed to separate them.

The basic requirement of the size of super-cell is that the simulated independent object should be separated from the periodic images in other super-cell without the interaction and non-physical results.

So we just have to solve the part $u_k(r)$ of super-cell wave function $\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ikr}$, because $u_k(r)$ is a periodic function, it can be easily expanded by Fourier series,

$$u_k(r) = \sum_G C_{KG} e^{iGr}.$$

It only takes a few base functions to reproduce the features of the original function. In general, the demand for the number of plane-wave bases is determined by the pseudopotential of the simulated object.

Questions:

1. What is the basic idea of Density Functional Theory?
2. Briefly describe the basic content of adiabatic approximation.
3. What is the single electron approximation?
4. What is the basic idea of HF theory?
5. What are the disadvantages of HF theory?

2. Application of density functional theory

2.1. Applications in solid state physics

Density functional theory has been used in many fields of the physical sciences, but nowhere so successfully as in the solid state. Modern DFT simulation codes can calculate a vast range of structural, chemical, optical, spectroscopic, elastic, vibrational and thermodynamic phenomena. In semiconductor physics, great progress has been made in the electronic structure of bulk and defect states despite the severe challenges presented by the description of excited states. Studies are no longer restricted to known crystallographic structures. DFT is increasingly used as an exploratory tool for materials discovery and computational experiments.

The electronic band-gap of a material may be defined as the difference between the electron affinity (the energy of adding an electron to the system) and the first ionization energy (the energy of removing an electron from the system); each of these may be calculated using conventional DFT. DFT + U is a popular method for treating the effects of self-interaction and it has been applied to a wide range of materials.

This is example (fig. 3) of $\text{CoFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$, which is a half-metal, meaning that the states at the Fermi level are completely spin-polarized. Half-metals are of great interest for spintronics applications because an applied voltage causes a spin current to flow. The density of states around the Fermi level (dashed line) for the half-metal Heusler alloy $\text{CoFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ computed using PBE (fig. 3, *a*) and PBE + U (fig. 3, *b*). With the PBE exchange-correlation functional the system is predicted to be fully metallic, where

as the inclusion of a modest Hubbard U ($U = 2.1$ eV) opens up a band gap for the minority spins.

The underestimation of the band gap with LDA or GGAs causes a complete closing of the computed minority-spin band gap in $\text{CoFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$, predicting the material to be an ordinary metal and consequently of no use in spintronics applications. However, the inclusion of a small Hubbard U term (typically around 2 eV) on the Fe and Mn d -states recovers the localization, and opens up the minority-spin band-gap while preserving, correctly, the metallic character of the majority spins.

Another example, native vacancy defects in typical strongly correlated oxides NiO have been investigated using the GGA+ U method. First-principles computations were performed using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) code in the calculations, electronic correlations were also included in a simple rotationally invariant DFT+ U version, in this method, the optimal combination of $U = 6.3$ eV and $J = 1$ eV was found to improve the prediction of the electronic structure and magnetic properties.

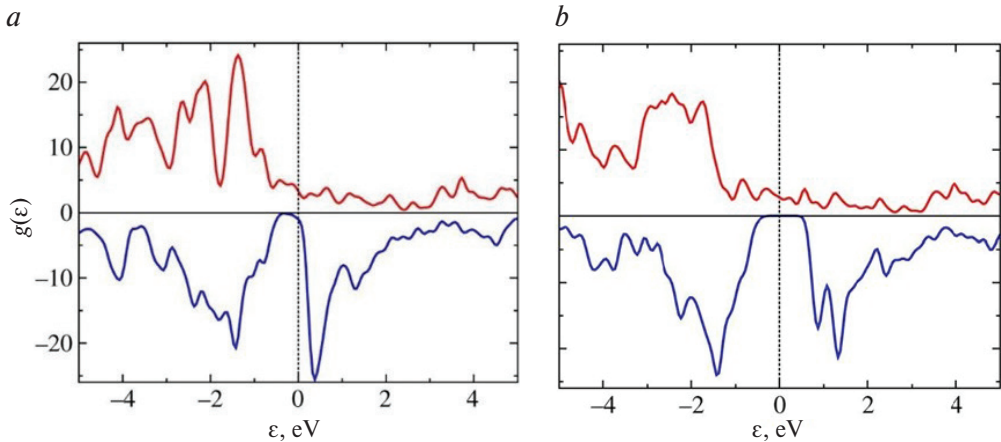


Fig. 3. The DOS around the Fermi level for the half-metal Heusler alloy $\text{CoFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ computed using PBE (a) and PBE+ U (b)

The fig. 4, 5 are respectively total and partial density of states of perfect NiO calculated using 64-atom supercell and total and partial DOS of oxygen vacancy in a $2 \times 2 \times 2$ NiO supercell. It shows the density of states of perfect NiO with 64 atoms supercell. It can be seen that the system exhibits a typical insulator character with bandgap of about 3.1 eV, O $2p$ is mixed with Ni $3d$ at the top of the valence band, NiO thus is a mixture of charge-transfer and Mott — Hubbard type.

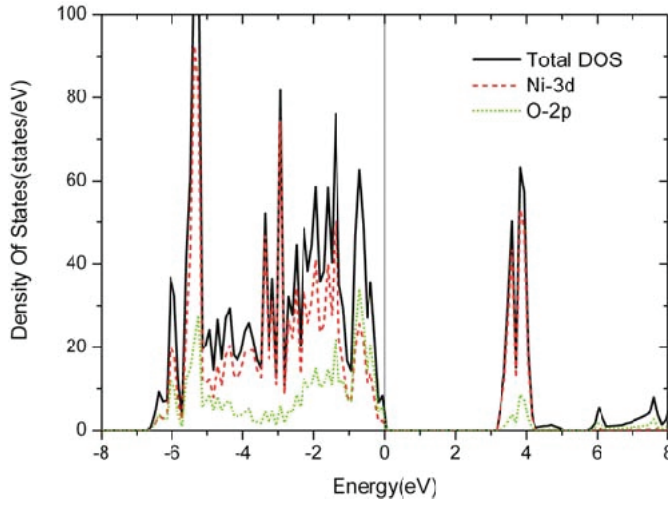


Fig. 4. The total and partial density of states (spin up) of perfect NiO calculated using 64-atom supercell. The Fermi energy is set to 0.0 eV

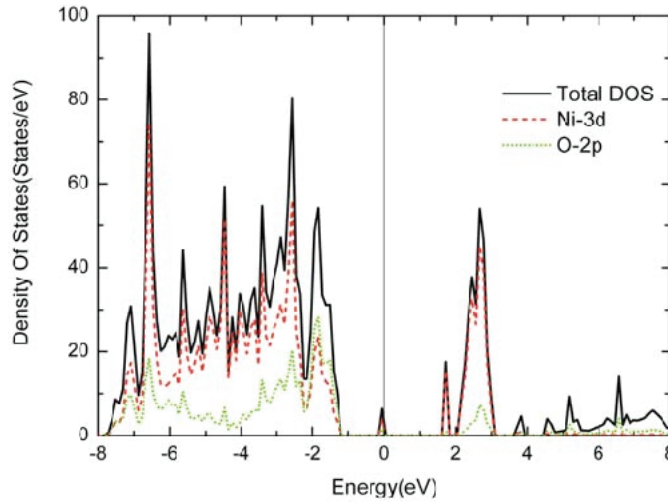


Fig. 5. The total and partial DOS (spin up) of oxygen vacancy in a $2 \times 2 \times 2$ NiO supercell, The Fermi energy is set to 0.0 eV

Now, let's turn our attention to the DOS of NiO with oxygen defect. As shown in the fig. 5, an oxygen vacancy leads to formation of a set of impurity levels, with a low-lying level in band gap and higher lying levels just below the conduction band, which indicates that electronic structure exhibits a clear donor character. The $3d$ states of Ni atoms dominate the impurity states, whereas $O-2p$ states contribute little to it. These impurity levels are formed

from the dangling $3d$ orbital of Ni atoms coordinating the vacancy site. As shown in the density of states, the bandgap is narrowing largely and the system becomes semi-conducting. From the calculation, we also find that the magnetic moment of the system is zero and this nonmagnetic behavior does not change with ionized state of vacancy. These results indicate that oxygen vacancy cannot induce half-metal ferromagnetism.

DFT simulations are increasingly important in the field of device technologies, and used to study everything from conventional CMOS devices to future devices based on halfmetals, thermoelectrics or multiferroics. Obtaining the correct band-gap for the constituent (doped/defect) materials is essential to describe the functionality of these devices.

In the case of HfO_2 , defect levels in HfO_2 arise from oxygen vacancies (V) and interstitials (I) in a variety of charge states (fig. 6). The top valence band (VB) and bottom conduction band (CB) are shown for reference. The short lines show the energy level position within the gap and the dots show electron occupancies. On the x -axis, V indicates vacancy and I interstitial with the superscripts showing the defect charge state. Screened-exchange calculations showed that the oxygen vacancy gives rise to defect levels near the conduction-band edge of silicon, so it was determined that this defect was the main charge trap in HfO_2 -Si interfaces. For HfO_2 to be used successfully in new devices, such defects must be passivated using an oxygen-rich processing technique.

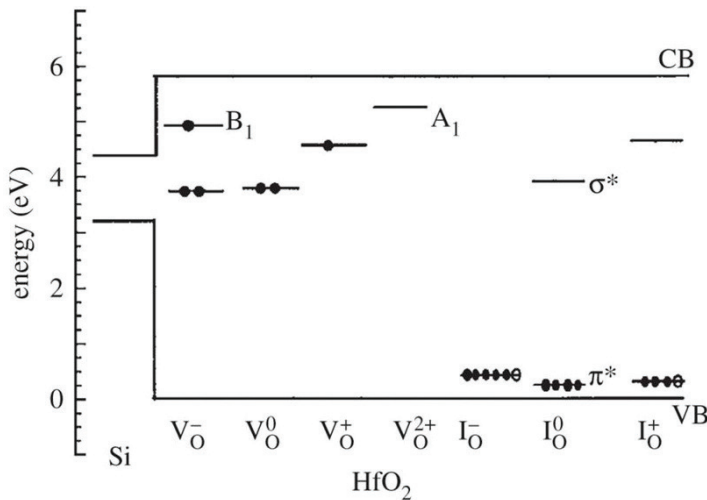


Fig. 6. Defect levels in HfO_2 arising from oxygen vacancied and interstitials in a variety of charge states:

CB — conduction; VB — valence band

The high- k dielectric refers to a material with a high dielectric constant, as compared to silicon dioxide. High- k dielectrics are used in semiconductor manufacturing processes where they are usually used to replace a silicon dioxide gate dielectric or another dielectric layer of a device. For the high- k materials have a higher defect concentration leading to large electron/hole trapping, lower mobility, changes in threshold voltages and other sources of instability. Therefore, it is crucial to understand the electronic structure of the defects and the processing conditions required to minimize their concentration. This requires accurate, predictive electronic structure calculations, including excited states and semiconductor defect energy levels, for which screened exchange is well suited.

First-principles calculations have also been extensively applied to interpret electron energy loss spectra measurements — many (scanning) transmission electron microscopes are fitted with an electron energy loss spectrum. Electron energy loss spectra provide a method of probing the bonding within a material. Depending on the energy range examined the processes involved include excitations of core electrons into the conduction states, and plasma excitations of the valence electrons. DFT has been shown to be sufficient to interpret electron energy loss spectra of a wide range of materials. It is a particularly important technique for the study of nanomaterials as the latest generation of scanning transmission electron microscopy can obtain high-energy resolution electron energy loss spectra at atomic-level spatial resolution.

Fig. 7, *a* as an illustration, model used for simulations and (fig. 7, *b*) experimental and calculated electron energy loss spectra data, CASTEP was recently used to predict the change in the carbon K -edge spectrum (an excitation of the $1s$ electron) owing to the presence of a substitutional nitrogen defect in graphene. The calculations predicted a pronounced shoulder to the σ peak for the carbon atom directly bonded to the nitrogen. Carbon atoms farther than three bonds from the defect were shown to have spectra essentially identical to pristine graphene. These subtle changes were subsequently observed in scanning transmission electron microscopy electron energy loss spectra measurements on N-doped graphene, providing direct evidence of the N–C bond.

Example (tab. 1): Below, the spin susceptibility of alkali metals χ/χ_0 , where χ_0 is the Pauli susceptibility of a free electron gas.

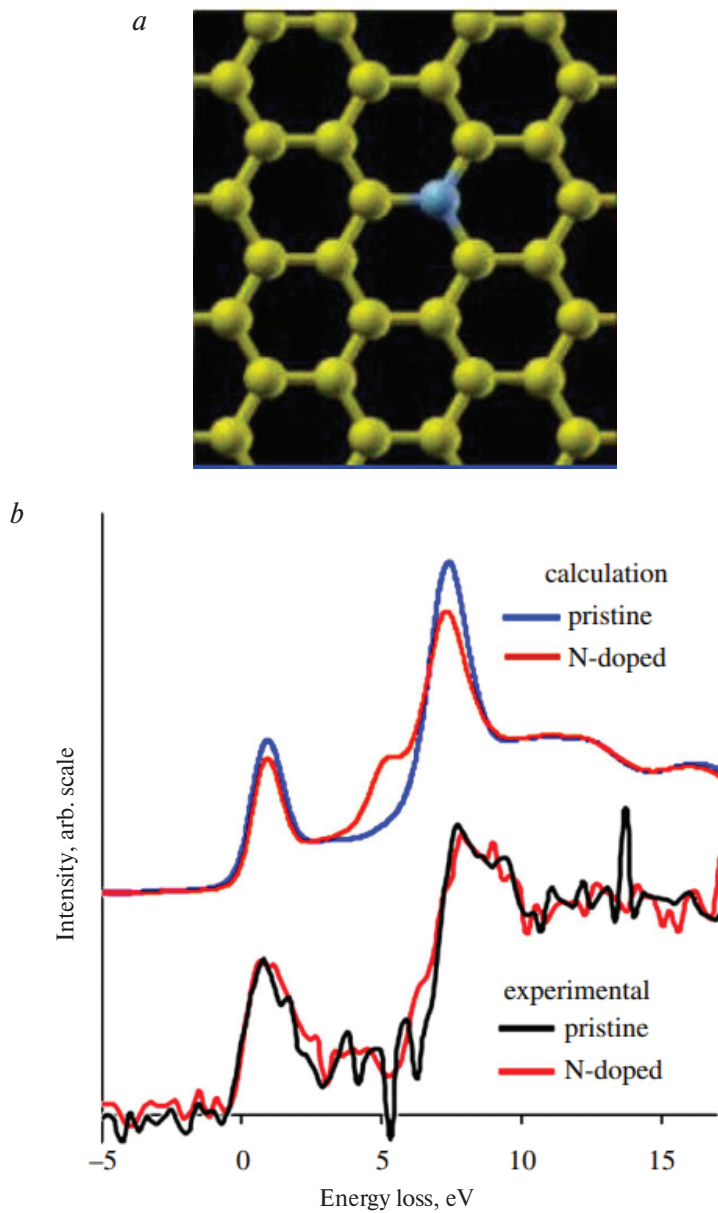


Fig. 7. A nitrogen substitutional dopant atom in graphene (*a*) model used for simulations, (*b*) experimental and calculated electron energy loss spectra data

Table 1

The spin susceptibility of alkali metals

Metal	DFTresult (LDA)	Experiment
Li	2.66	2.57
Na	1.62	1.65
K	1.79	1.70
Rb	1.78	1.72
Cs	2.20	2.24

S. H. Vosko et al. (1975) make a priori calculations of χ for the alkalis using new variational-principle, density-functional theory of the spin susceptibility χ . Crystalline effects are calculated by the spherical-cell method and the local spin-density approximation is used for the exchange-correlation functionals.

As seen in table 1, its agreement with experiment worsens progressively as we consider larger core systems, to account simultaneously for band effects and the influence of the core on exchange and correlation, a model hamiltonian can be introduced DFT result. This leads to

$$x/x_0(r_s) = \left(\frac{m_b}{m} \right) \left[x_h(r_s^*) / x_0(r_s^*) \right]. \quad (4)$$

The equation (4) indicates the importance of the influence of the core electrons on exchange-correlation. DFT describes the alkali metals very accurately. The excellent agreement between the results and recent experiments establishes the validity of this new theory and the correctness of the theoretical values for the exchange-correlation enhancement of χ for a homogeneous electron gas for $r_s \leq 5$.

2.2. Applications in quantum chemistry

Atomization energies: the most common way of testing the performance of new functionals is the comparison with the experimental atomization energies of well-studied sets of small molecules (tab. 2). These comparisons have established the following hierarchy of functionals:

$$\text{LDA} < \text{GGA} < \text{hybrid functionals}$$

The hybrid functionals are progressively approaching the desired accuracy in the atomization energies, and in many cases they deliver results comparable with highly sophisticated post-HF methods.

Ionization and affinity energies: the hybrid functionals can determine these energies with an average error of around 0.2 eV for a large variety of molecules.

Table 2

Deviations, kcal/mol, between computed atomization energies and experiment

Molecule	LDA	BLYP
CH	7	0
CH ₃	31	-2
CH ₄	44	-3
C ₂ H ₂	50	-6
C ₂ H ₄	86	-6
F ₂	47	18
O ₂	57	19
N ₂	32	6
CO	37	1
CO ₂	82	11

2.3. Applications in molecular electronics

We were able to attribute distinctive features of the current-voltage of the symmetric and asymmetric molecule to their individual molecular levels obtained from ab initio calculations.

Result: The reservoirs are modeled as two perfect semi-infinite crystals using a tight-binding parameterization, coupling:

$$\hat{V} = \sum_{ij} v_{ij} (\hat{d}_i^\dagger \hat{c}_j + h.c.).$$

Let us start by analyzing the linear response regime, in fig. 8 the total density of states of the molecule and zero-bias total transmission as a function of the energy for both molecules. The Fermi energy is set to zero. As can be seen in the TDOS, in both cases the covalent bond between Au and S results in a strong hybridization between the molecular orbitals and the extended states of the metallic electrodes. The formation of wide energy bands suggests the absence of Coulomb blockade in this type of molecular junction.

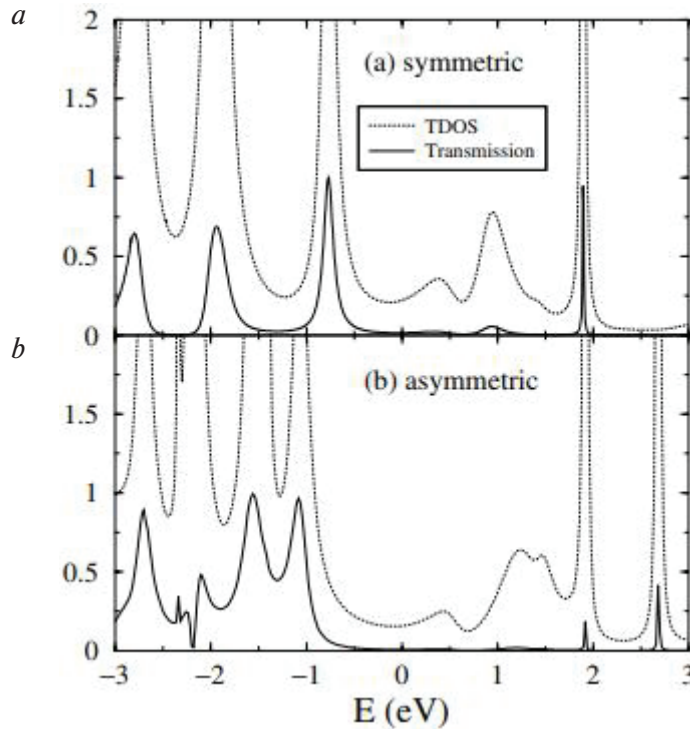


Fig. 8. Total density of states of the molecule and zero-bias total transmission as a function of the energy for both molecules. The Fermi energy is set to zero:

a — symmetric; *b* — asymmetric

The zero-bias total transmission as a function of energy follows closely the TDOS. The transmission is dominated overwhelmingly by a single channel in the energy window shown in the fig. 8, and the corresponding eigenvalues of at the Fermi energy are $T_{sym} = 0.014$ and $T_{asym} = 0.006$. The decomposition of this channel into molecular orbitals provides us information on the relevance of the different molecular levels.

2.4. Applications in conductance of a hydrogen molecule

Present trends in the miniaturization of electronic devices suggest that ultimately single atoms and molecules may be used as electronically active elements in a variety of applications. Here a candidate is proposed to such a theory, which based on the combination of quantum chemistry methods

and Green functions techniques. The main goal is to show how the electronic structure of single atoms and molecules controls the macroscopic electrical properties of the circuits in which they are used as building blocks.

Making the model more realistic: account for proper charge transfer DFT predicts $\sim 0.1e^-$, EF is shifted down ~ 6 eV, replace the flat DOS by the proper bulk Pt-Green's function.

The Pt bulk DOS is shown in fig. 9 and 10. We also show the transmission and the LDOS projected into one of the H atoms for two values of the coupling to the leads t . One can see that for realistic values of $t \approx 1 \dots 2$ eV, the transmission at EF can now indeed reach values close to one.

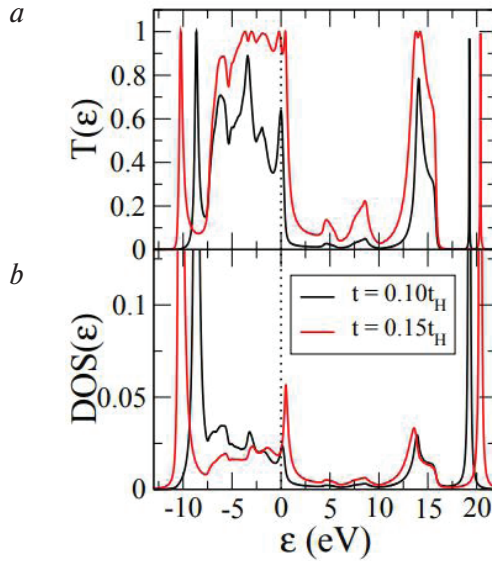


Fig. 9. Transmission (a) and LDOS (b) projected into one of the H atoms for two values of the hopping t . Fermi energy is set to zero

Therefore, we conclude that the high conductance of H_2 is due to the charge transfer between H_2 and the Pt leads and the strong hybridization between the bonding state and the d band of Pt. This mechanism is not exclusive of Pt and it must also operate in other transition metals, as it was shown experimentally for Pd, the simple model shows a transmission compatible with the experiment, the value of transferred charge and the strong hybridization with the Pt d -band make H_2 a good conductor.

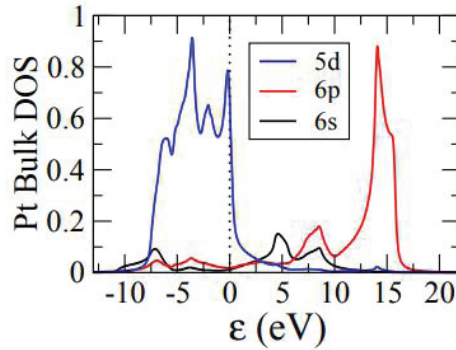


Fig. 10. Bulk DOS of the Pt reservoirs

The conduction mechanism consists of two main ingredients. First, the catalytic activity of platinum is responsible for a significant charge transfer between H_2 and the Pt contacts, which moves the bonding state of the molecule towards the Fermi energy. Then, the strong hybridization with the d band of the Pt leads provides a large broadening of the bonding state, finally allowing for a high transmission. Charge transfer and the electronic structure of the metallic contacts are essential for the proper description of the electrical conduction in single-molecule devices.

The most probable configuration is shown in the fig. 11, where the H_2 is coupled to a single Pt atom on either side (top position). In this geometry the vibrational mode of the center of mass motion of H_2 , which is the one seen in the experiment, has an energy of 55.6 meV, lying in the range of the experimental values. We also can see that the transmission and the LDOS projected into the orbitals of one of the H atoms. The total transmission at the Fermi energy is $T_{total} = 0.86$ and it is largely dominated by a single channel, in agreement with experimental results. In the LDOS: the bonding state of the molecule appears as a peak at ~ 6 eV below EF and the antibonding state, not shown, is located at ~ 18 eV above EF; around the Fermi energy the gap between the molecular states is filled due to the strong hybridization with the Pt leads, which is indeed the mechanism behind the high conductance of this molecule. The DFT calculations confirm the conduction mechanism through hydrogen and provide a good description of the experimental results.

Listed below are various applications of DFT. It finds application in determining various properties which can be found using various experimental setup.

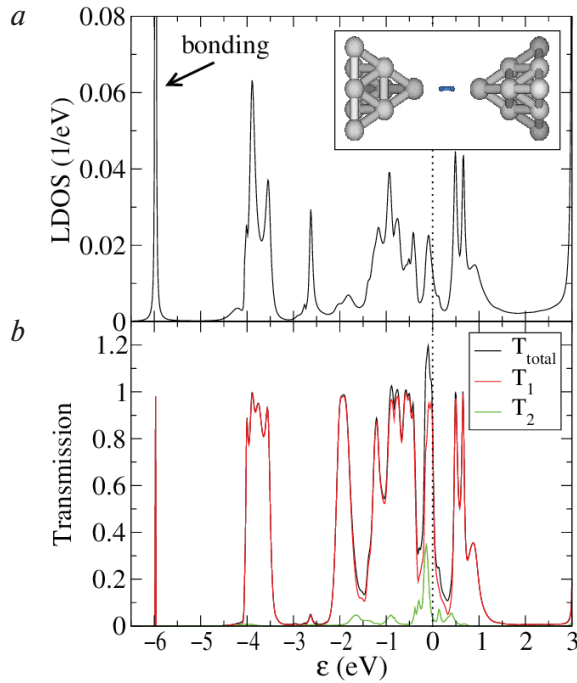


Fig. 11. LDOS (a) and Transmission (b) projected onto one of the H atoms as a function of energy for the Pt–H₂–Pt structure, the central cluster of which is shown in the inset

2.5. Materials Phase transformations and properties

Phase Transformations

We can predict various phase transformations that take place under mechanical strain. Crystal structure changes even when dimension of the system is altered for example ZnO have wurtzite structure in bulk but it is graphitic in nanowire this can be predicted by DFT. Calculated cohesive energy per atom of the system we can be used to predict the phase transformations.

Phase transformation are determined using X-ray and neutron diffraction.

Phase transformation under hydrostatic pressure

Here we illustrate how phase transformation can be estimated using DFT in ZnS. ZnS exist in the B3 (zinc blende) at equilibrium and B1 (rocksalt) crystal structures at high pressure. Transformation takes place when pressure of both crystal structure is the same. Now to calculate the

pressure at which pressure zinc blend structure of ZnS changes to rock salt we use Birch — Murnaghan equation of state that relates pressure to volume and energy.

$$P = -(\partial E / \partial V),$$

where P is pressure, E is energy of the system (in our case energy per unit cell) and V is volume of system (in our case volume of unit cell).

To calculate pressure at various volume of unit cell, calculate energy per unit volume at various volume of unit cell of both zinc blend and rock salt crystal structure. Energy per unit cell can be easily calculated using DFT to very high degree of accuracy by choosing suitable input parameters. Fig. 12 shows energy per unit cell vs volume of unit cell of two crystal structure.

Slope of the curve give pressure at various volume of unit cell. Common tangent to two curves give the pressure of phase transformation since at that point pressure is same for two crystal structure. Thus calculated value of phase transformation is 16.1 GPa. Experimental value of pressure of phase transformation is 15–18 GPa.

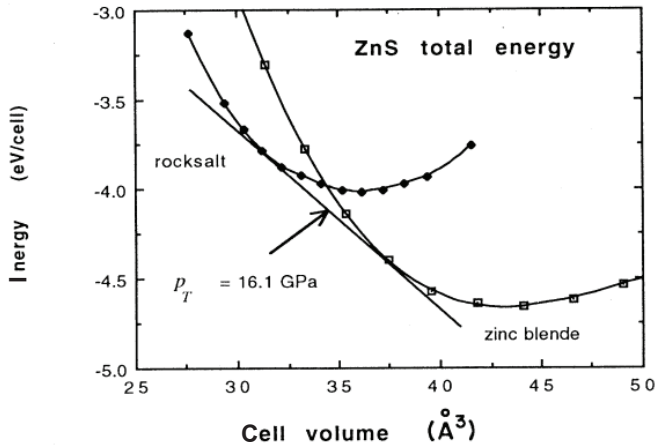


Fig. 12. Total energy vs volume for the zink blende and rocksalt phase of ZnS

Structural properties

It can predict the best possible crystal structure without any input of experimental data whatsoever. Geometries of various organics molecules can be determined. Defect structure as vacancy, grain boundary etc. can be estimated. Surface structures and adsorption can be predicted for variety

of systems. Diffusion rate of vacancy, interstitial etc. can be quantified by calculating migration barrier to diffusion of these species.

Experimentally structural properties are determined using *X*-ray and neutron diffraction. Various types of microscopy can also determine structural properties of the surfaces. Vacancy and interstitial defects have to be measured with various composition to get diffusion rate.

Mechanical properties

By the means of DFT we can predict various mechanical properties of given material such as Elastic Modulus, Compressibility, Thermal expansion coefficients. Experimentally mechanical properties can be determined using tensile test, hardness test (Vicker and Rockwell). Thermal expansion can be determined using *X*-ray diffraction.

Thermodynamic properties

By calculating which phase is stable at various composition and various temperatures we can plot phase diagram. Phase diagram can be made by finding crystal structure at various composition and temperature. Various alloy composition has to be made and crystal structure could be predicted and compared with experimental phase diagrams.

Electronic and electrical properties

Band structure and electronic density of states can be calculated of almost any given system. Dipole moment of molecule, interface can be calculated. Conductivity and transport properties of materials can be estimated. Ionization energies and electron affinity can be estimated. Band offset can be calculated at hetero-junctions. Experimentally electronic structure of valence band can be measured *X*-ray photoemission spectroscopy (XES). Conduction band can be studied by the means of *X*-ray adsorption spectroscopy (XAS). Band structure on the surface is measured by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES).

Optical properties

Though the band gap is underestimated by DFT. The change in band gap (trend in band gap) with strain can be very well approximated. Hence optical spectra can be estimated. Luminescence and fluorescence of materials can be found using DFT. Band gap, luminescence and fluorescence can be measured using UV–Visible spectroscopy.

Magnetic properties

Magnetic properties are considered as frequency-dependent polarizabilities, frequency-dependent optical rotation parameters and magnetic susceptibilities.

Chemical properties

Reaction rate can be determined if we know what is formation energy. DFT describe proper and directly only activation limited reaction rate. Diffusion limited reaction rate also could be evaluated but modeling should be more sophisticated. Physical and chemical adsorption of various gases at various surface can be established. Reaction rate and surface adsorption properties can be determined by measuring compounds one is looking for. Formation energy of the materials can be estimated.

Transition paths characterize chemical reaction mechanisms. A nudged elastic band (NEB) methods are suitable for the finding of the reactions pathway. NEB is optimized using gradients and Hessians of the free energy, which are obtained from umbrella integration. The transition state can be refined by a Newton-Raphson search starting from the highest point of the NEB path.

2.6. Deficiency of density functional theory

DFT cannot be used to find every single property. Here are some key areas in which DFT cannot predict properties.

Band Gap

Absolute value of band gap cannot be predicted. GW method is describing many-body interactions, in practice for computational reasons, some codes implement this method. This greatly simplifies the calculations, but also makes important approximations.

High temperature properties

It is not possible to predict various high temperature properties close to melting point of the material. But a very recently published paper have improved the formalism which can even account for high temperature properties. Even after this improvement it would not be possible to predict various properties close to and above melting point.

Superconductivity and lattice vibrations

Superconductivity is attributed to the formation of Cooper pairs, pairs of electrons interacting through the exchange of phonon. One way to implement the theory of crystal vibrations in a practical way is to explicitly calculate the forces between every atom in the crystal and construct the force constant matrix of the crystal. This force constant matrix then allows us to calculate the normal modes of at any particular wavevector q . To calculate the forces caused by an atom i , we displace atom i , and then use DFT to calculate the forces on every atom using the Hellman — Feynman theorem. This method of calculating the force constant matrix by explicitly displacing atoms is called the frozen-phonon method, phonons calculations usually implemented in codes by frozen phonons methods. Since it is long distance interaction which is not taken into account in DFT hence DFT cannot accurately predict superconductivity.

Beyond DFT: DFT + DMFT

Ab initio approach to correlated electron materials, powerful tool to study/predict properties of correlated materials, Hamiltonian from DFT could be inserted in many-body calculations (depending from atomic structure of the compound).

2.7. Examples of modeling the physical properties of solid materials

In our works, we used a first-principles method based on the density functional theory to calculate $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, the corresponding optical properties for the $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) are obtained and analyzed to obtain a full understanding for optical properties of the $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal. The calculations were performed within the framework of the density-functional theory by using the plane-wave pseudopotential approach in the Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) codes.

We know that the dielectric function can reflect band structure and spectrum of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal. In the fig. 13, displayed the relation of dielectric function, and photon energy, the real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 of the dielectric function of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.125, 0.375, 0.625, 0.75, 0.875$) are calculated. We can see that as the energy increases the real part ϵ_1

of the dielectric function of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ first reach a maximum peak and then gradually attenuated. The static dielectric constant of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ decreases as the Be component increases.

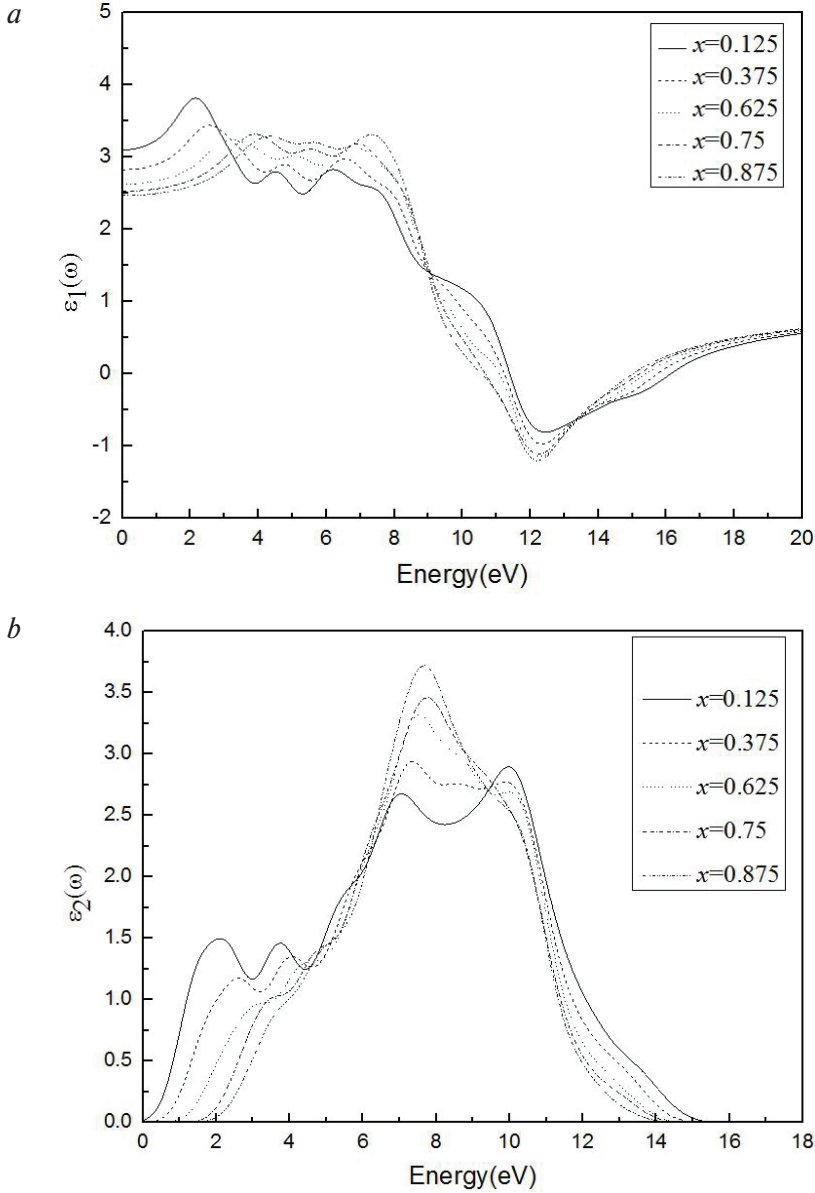


Fig. 13. The dielectric function of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$:
real (a); imaginary (b) parts

The imaginary part ϵ_2 of the dielectric function represents the absorption of light. As the Be concentration increases, the three main peaks are constantly moving towards the high-energy tail.

Refractive index is related to the interaction of microscopic atoms; it's the most important physical parameter. The refractive index will be interpreted to the density and the local polarizability of these entities.

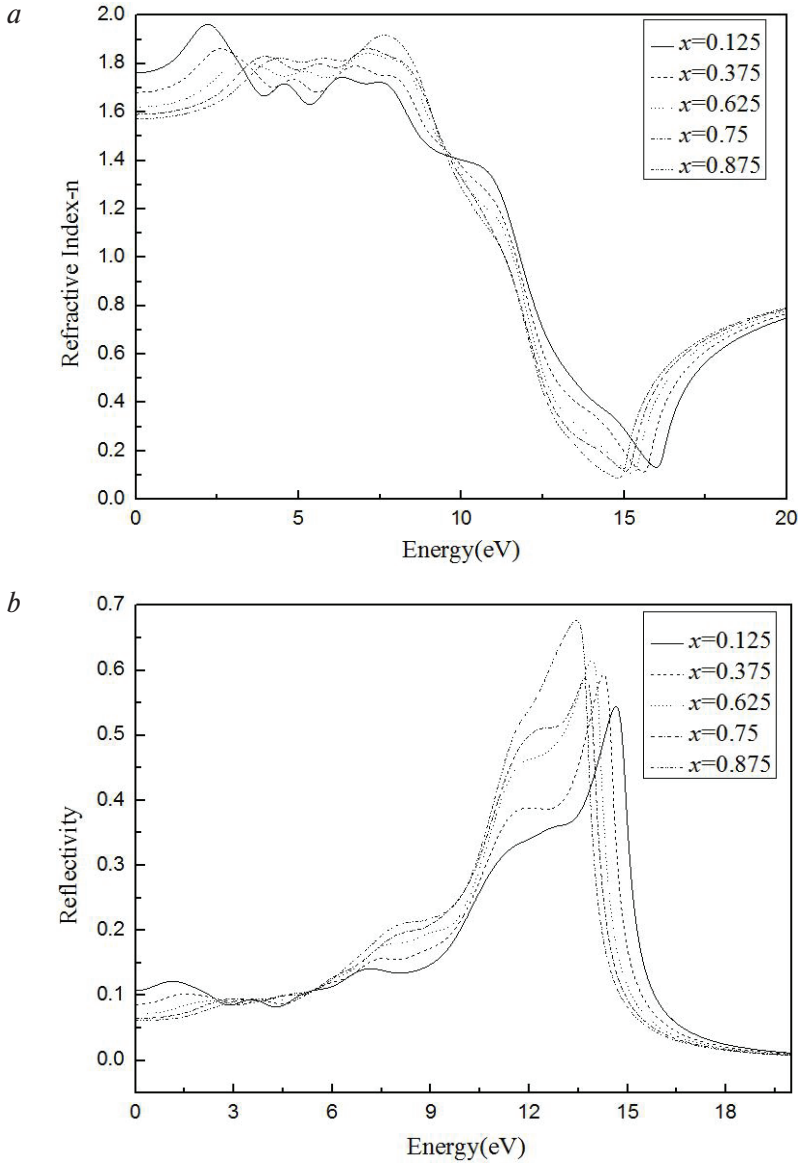


Fig.14. The refractive index (a) and reflectivity (b) of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

The fig. 14 shows the relationship between the real part of the refractive index and the energy of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal. When the energy is 0 eV, the refractive index of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ decreases as the Be component increases. The relation of the reflectivity and the energy of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal are illustrated in fig. 15. We have observed that when the energy is 0 eV, the reflectivity decreases as the Be concentration increases, the energy is gradually increasing in the high energy region. The reflectance spectrum at the high energy region decreases rapidly as the photon energy increases.

The absorption of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal shows that the band gap of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ increases with the value of x . The excitation energy required for the electron being excited from valence band.

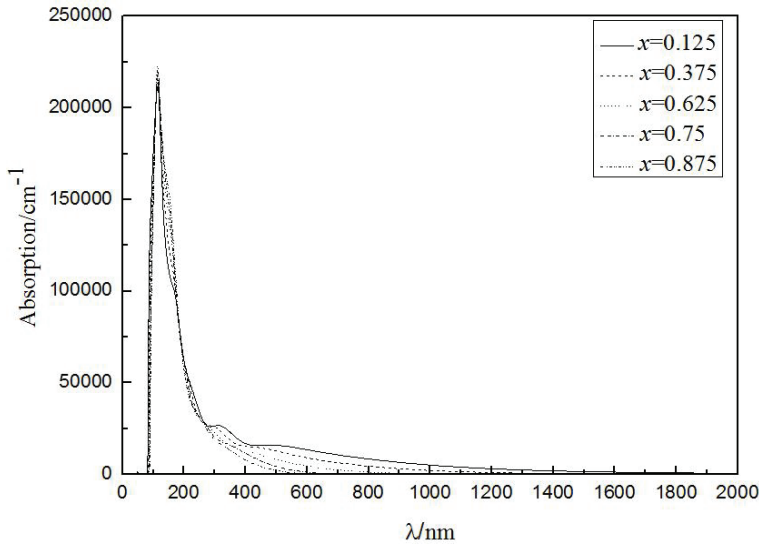


Fig. 15. The absorption of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

We calculated the lattice parameters a and c of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal after the structure optimization. Results presented in the fig. 16 demonstrate that the lattice parameters decrease linearly as Be-doping concentration increases, the result compliance with Vegard's law and consistent with experimental results, then fitting the results, we get the linear equation as follow,

$$\begin{aligned} a &= 0.328 - 0.052x, \\ c &= 5.313 - 0.839x. \end{aligned}$$

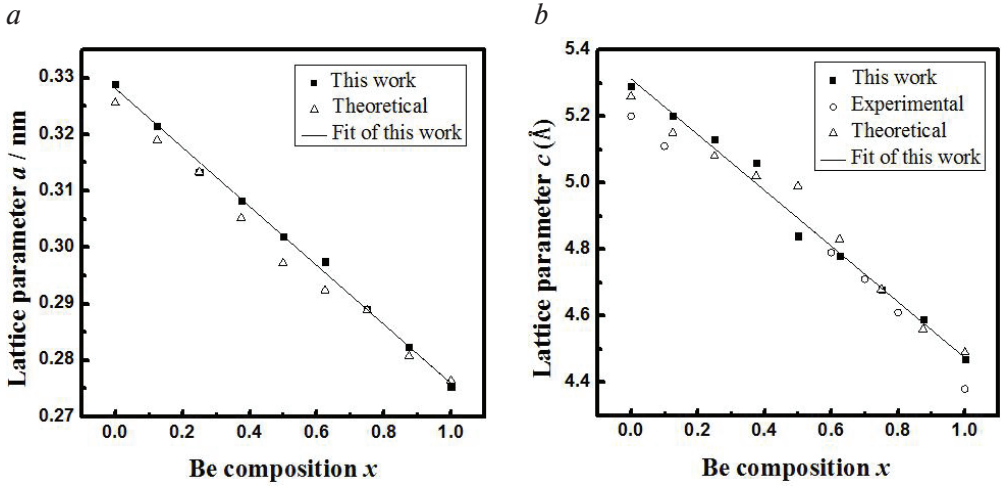


Fig. 16. The Lattice parameters a (a) and c (b) of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ with different Be concentrations

$\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal has been widely used in photoelectric devices and also has requirements for band gap. According to the optimized lattice constant, the band structure of $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (fig. 16, a) and $\text{Be}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{O}$ (fig. 16, b) ternary mixed crystal has been calculated. In the fig. 17, it is clearly seen that the conduction band and valence band are respectively in the above and below of Fermi level, the top of valence band and the bottom of conduction band are also at the same Γ point, it is indicated that the $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ and $\text{Be}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{O}$ ternary mixed crystal are direct band-gap semiconductors.

In another work, we also calculated the electronic and optical properties of bulk-, supercell- and nanocluster- C_3N_4 , it is studied by the first-principles calculations within the framework of the density functional theory (fig. 18).

We used the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew — Burke — Ernzerhof (PBE) scheme to describe the exchange-correlation potential.

This is total and partial density of states of bulk- and supercell- C_3N_4 , it was found that valence band maximum (VBM) occupied by N $2p$ states, conduction band minimum (CBM) occupied by C $2p$ states.

We have studied dielectric function and absorption of C_3N_4 . The dielectric function with imaginary part and the real part, we can analyze the macroscopic optical response function of solid by complex dielectric constant, but only under the condition of linear response which is expressed as

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega).$$

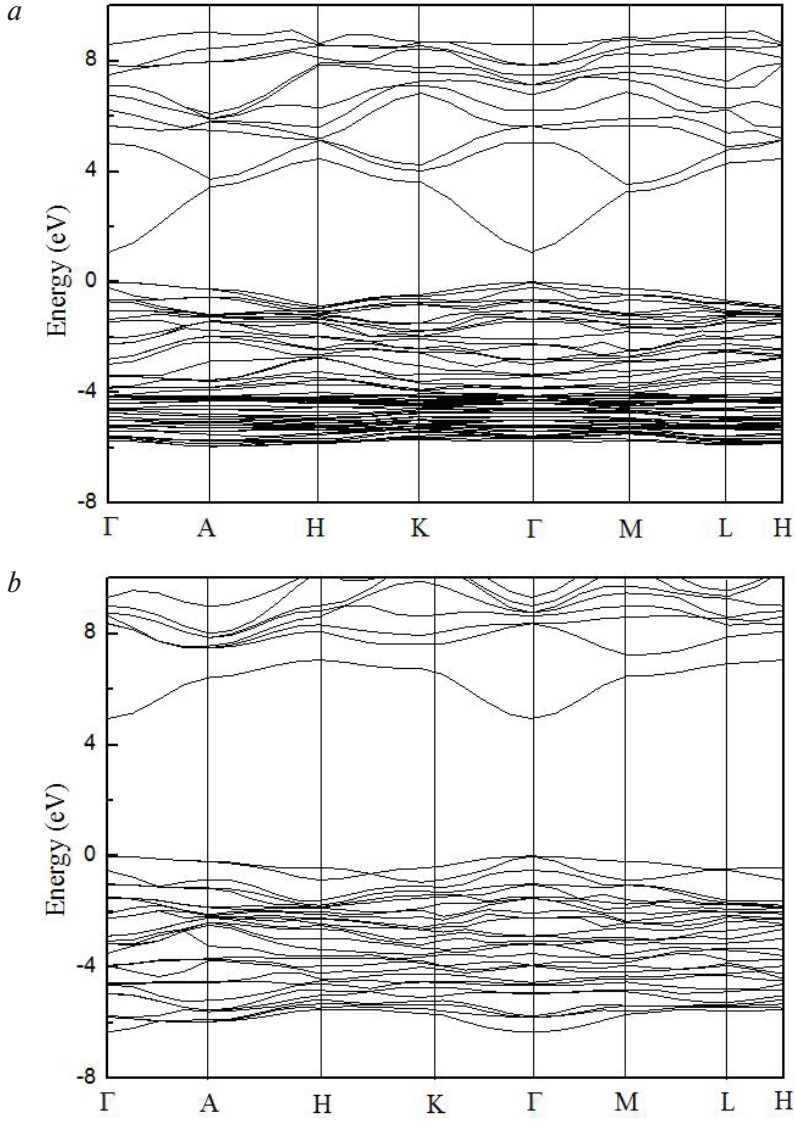


Fig. 17. The energy band of wurtzite $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (a) and $\text{Be}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{O}$ (b)

According to the superposition and causality correlation principle, the Kramers — Kronig relations between the real part and the imaginary part of the dielectric function are expressed as:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (5)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} + \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (6)$$

The formula (5) and (6) can be used to investigate the band structure and optical properties of the crystal where ω is angular frequency. The complex dielectric function is widely used to study the optical properties of materials; the ε_1 and ε_2 parts of dielectric function are expressed respectively as follows

$$\varepsilon_1(\omega) = n_2(\omega) + k_2(\omega),$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega),$$

where $n(\omega)$ is refractive index, $k(\omega)$ is extinction coefficient, it refers to the standard terms of reflection, refraction and absorption of semiconductor.

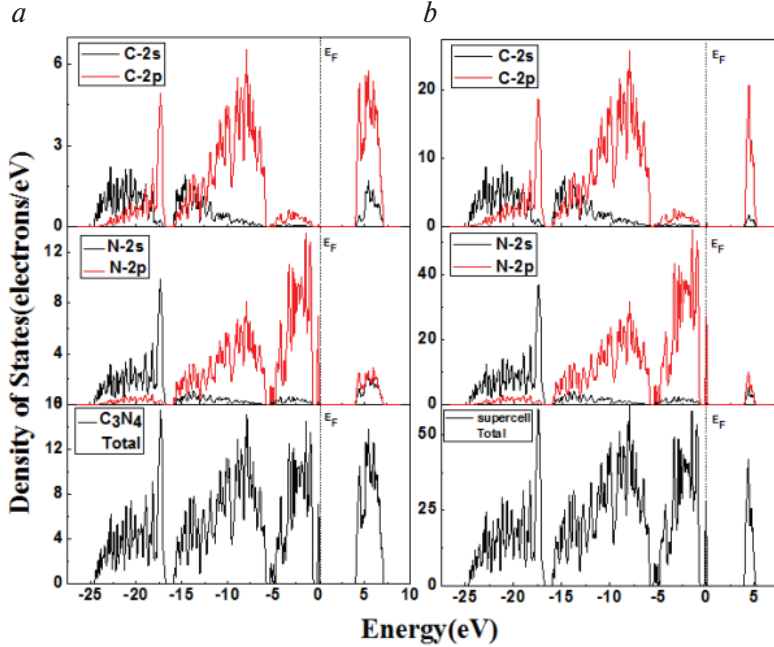


Fig. 18. The total and partial density of states of bulk- C_3N_4 (a) and supercell- C_3N_4 (b)

The dielectric function of C_3N_4 in fig. 19, there are two peaks in the real part and the imaginary part, the first peak in the real part appears earlier than the second peak in the imaginary part, the peak value is high. The second peak in the real part also appears earlier than the second peak in the imaginary part, but the peak value is low. The larger the dielectric constant, the stronger the ability to bind charge, and the better the insulation of the material.

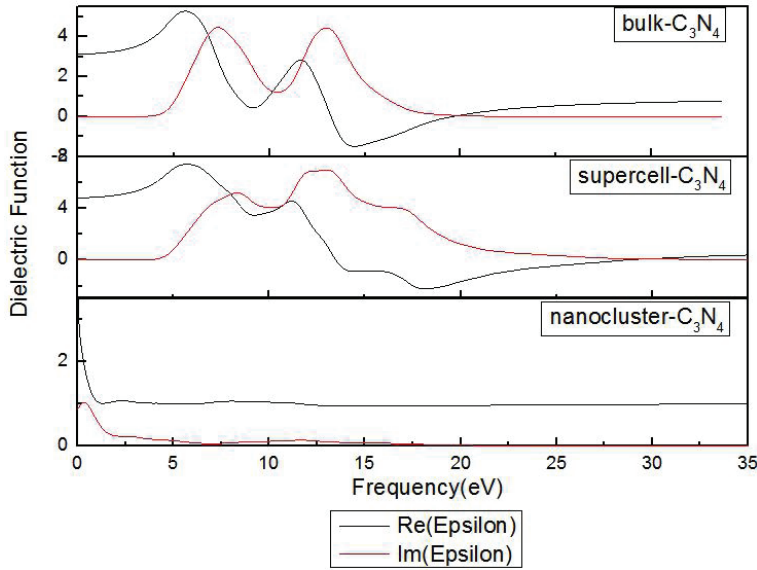


Fig. 19. The dielectric function of bulk-, supercell- and nanocluster- C_3N_4

The absorption of bulk-, supercell- and nanocluster- C_3N_4 (fig. 20) show there are two absorption peaks for light absorption in the ultraviolet region, (88, 145 nm), (101, 187 nm), (105, 255 nm) respectively.

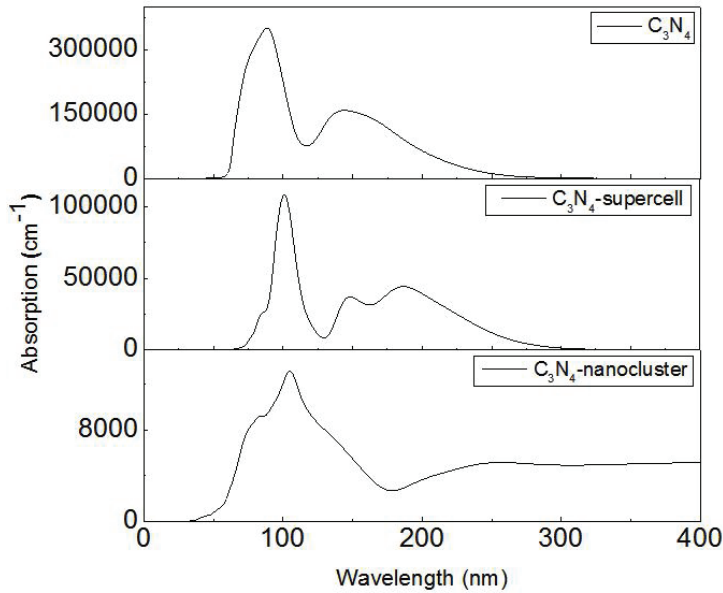


Fig. 20. The absorption of bulk-, supercell- and nanocluster- C_3N_4

In the case of a nanocluster, a second peak is blurred due to the appearance of surface states. The light permeability spectrum displays the wide photoconductive response interval and a high peak of C_3N_4 . These results demonstrate that the materials C_3N_4 with good optical conductivity is prospective in the field of photoelectric equipment.

Pristine C_3N_4 is a wide-gap insulator. In the case of supercell optimization without constrained symmetry leads to appearance of some disorder in atomic structure (mean square deviation of calculated atomic positions from stoichiometric is 0.3 Å) but does not provide significant changes in electronic structure (fig. 21). The changes in the band structure (fig. 22, *a, b*) is caused by appearance of non-equivalent atoms. The value of the direct bandgap remains almost the same. Thus, we can conclude that small amount of disorder does not induce luminescence in this system. These negligible changes in atomic and electronic structure induce significant changes in optical properties (fig. 23). The blue shift in absorption spectra is similar to the case of the vacancies in bulk of C_3N_4 . Formation of N-vacancy leads to decreasing of the bandgap by about 2 eV (fig. 21 and 22, *d*), and in the presence of the carbon vacancy vanishing of the bandgap occurs (fig. 21 and 22, *c*).

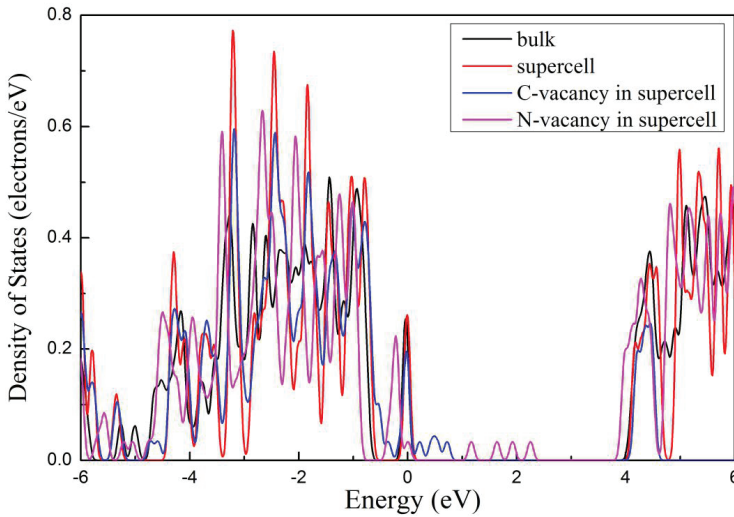


Fig. 21. Total densities of states for various configurations of bulk C_3N_4

According to absorption spectra shown in fig. 23, the absorption of bulk C_3N_4 is limited to the UV region of the spectrum whereas the absorption is below UV region for supercell. The contribution from

the vacancies are clearly visible in fig. 23. Surprisingly, absorption function does not deviate visibly from the curve for lightly disordered pure bulk C_3N_4 (fig. 23). Thus, we can conclude that the presence of the vacancies significantly influences the energies of valence band (VB) to conduction band (CB) transitions (see fig. 22, *a*) but for the absorption function, elimination of the symmetry is the key parameter. This conclusion is correct for the other optical properties of discussed systems.

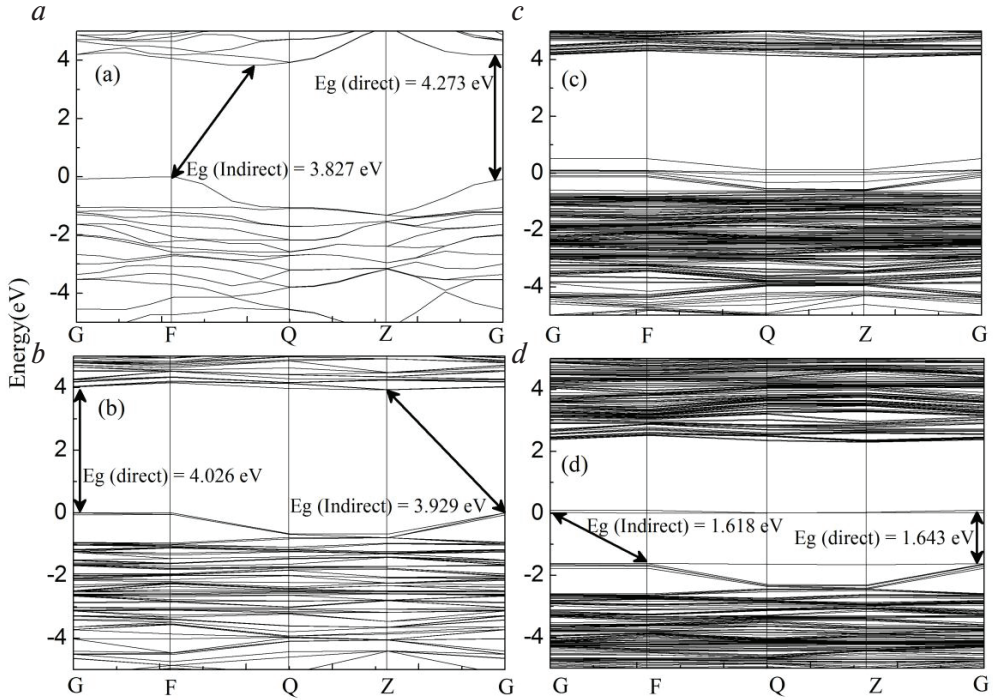


Fig. 22. Band structure of pristine (a), disordered supercell (b), carbon (c) and nitrogen (d) vacancy in C_3N_4

For the modeling of the surface, we calculated the lattice parameters of bulk then built a slab by increasing the lattice parameter along *c* crystal axis (fig. 24), usually one employs a slab of at least 6 layers within periodic boundary conditions. The nanoparticles of the size above 10 nm, atomic structure of the surface is mostly similar to the bulk, after that compared the charge value of atoms with the charge value in bulk, check which atoms have the largest difference, passivation of these atoms with hydrogen, oxygen and fluorine, after optimization find the configuration with the lowest total

energy. Our modeling is the check for the contribution from surface states. Note that for the nanoparticles of the size above 10 nm, atomic structure of the surface is mostly similar to the bulk. For the modeling of the surface, we used the slab of 230 atoms (see fig. 24). Results of the calculations demonstrate significant (about 2.5 eV) decreasing of the bandgap (fig. 25 and 26, *a*). Visible decreasing of the bandgap can explain appearance of the luminescence in nanosized C_3N_4 .

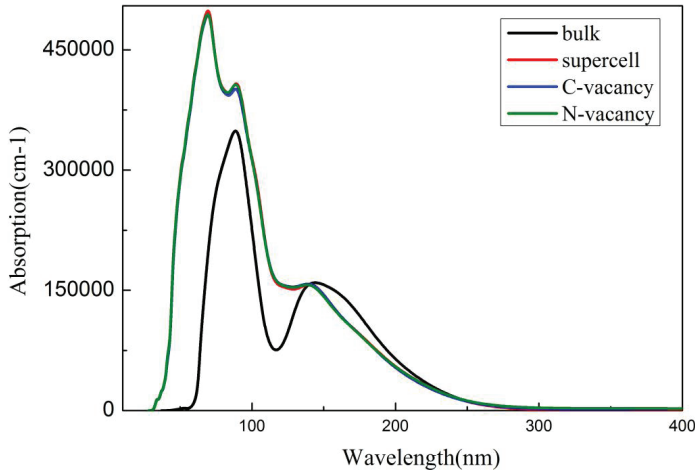


Fig. 23. Absorption function for various configurations of bulk C_3N_4

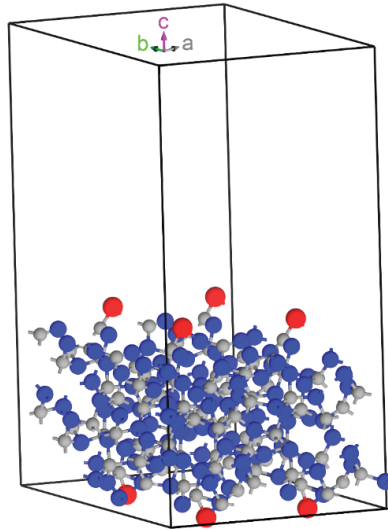


Fig. 24. (001) surface of C_3N_4 passivated by oxygen

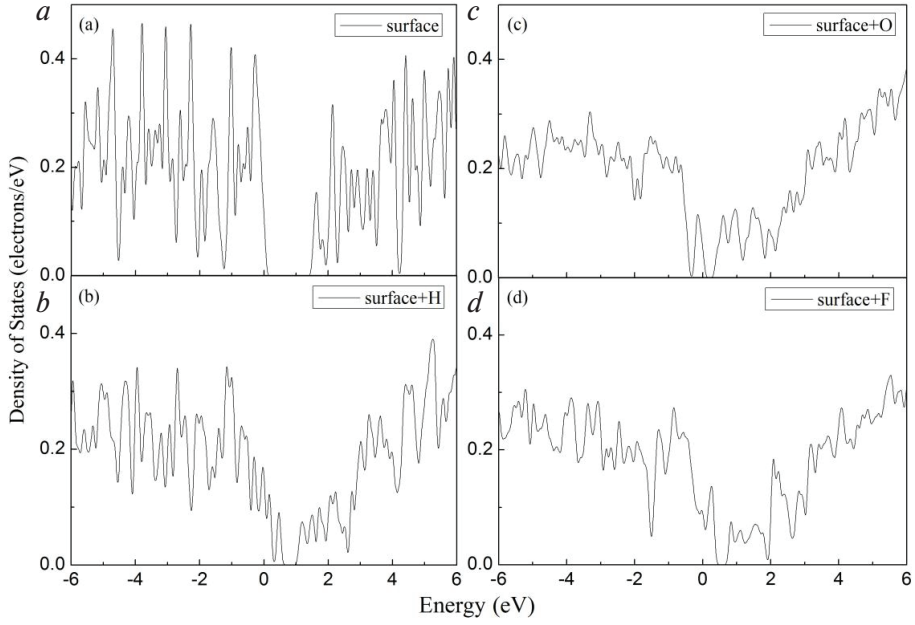


Fig. 25. Total densities of states of pristine (a) and passivated with hydrogen (b), oxygen (c), and fluorine (d) (001) surface of C_3N_4

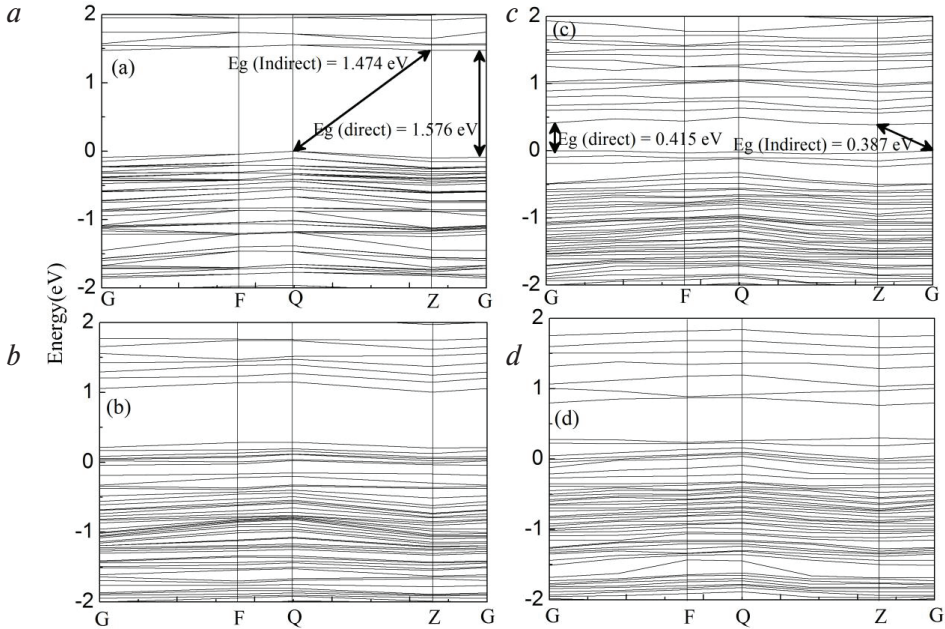


Fig. 26. Band structure of pristine (a) and passivated with hydrogen (b), oxygen (c), and fluorine (d) (001) surface of C_3N_4

This decreasing of the bandgap corresponds with appearance of the dangling bonds on several surface atoms that provide the change in electronic structure (fig. 27, *a, d*). These atoms are the source of the surface chemical activity. For evaluation of chemical activity, we have performed the calculation of the formation energies of the passivation of these centers with hydrogen, oxygen (fig. 24), and fluorine. The oxygen is the natural source of the passivation agents from the air. Hydrogen and fluorine have been chosen as the opposite (reduction vs. oxidation) species for artificial passivation. Calculated formation energies are -1.32 , -2.31 and -5.62 eV for hydrogen, oxygen, and fluorine respectively. These results are evidence for the significant chemical activity of dangling bonds on (001) the surface of C_3N_4 , which will be unavoidably passivated at ambient conditions.

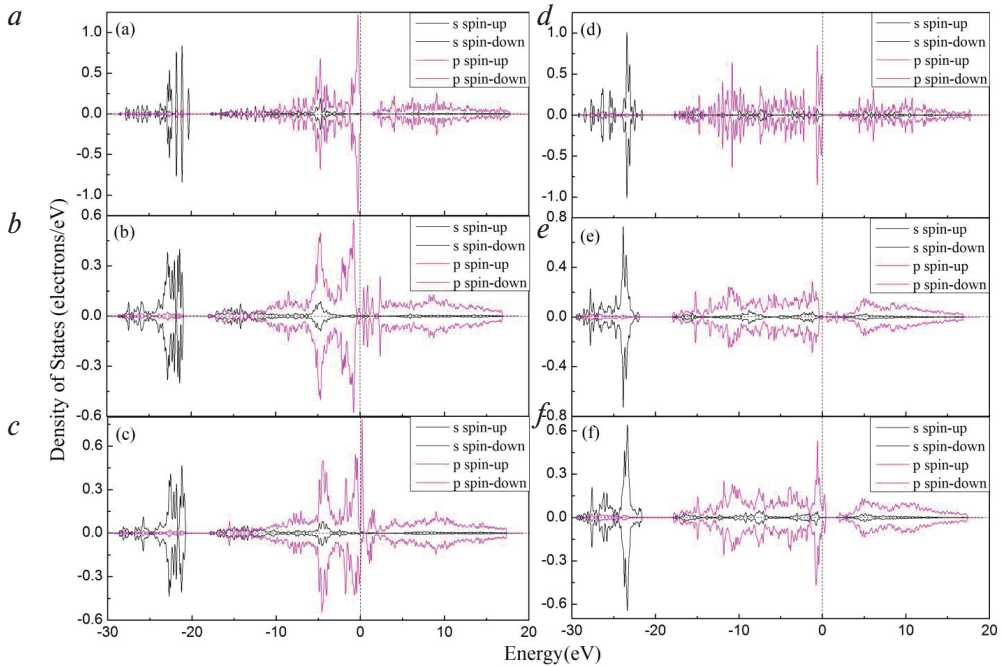


Fig. 27. Spin-polarized densities of states for the nitrogen atom with dangling bond on the surface of C_3N_4 (*a*) and inside the central bulk-like part of the slab (*d*), the same atoms after passivation of the surface by oxygen (*b, e*), the same atoms after passivation of the surface by fluorine (*c, f*)

The passivation leads to drastic changes in electronic structure of surface (fig. 27 *a, d*) but also provides visible influence of the electronic structure of bulk (fig. 27, *b, c, e, f*). Note that passivation with monovalent species

can induce magnetic moment on the passivated atom, which is initially non-magnetic. Appearance of the magnetic moment is caused by interaction of monovalent species with non-magnetic lone-pair that provide formation of unpaired electrons of this atom. In the case of the interaction of the same atom with divalent species, both electrons of lone pair participate in the formation of the covalent bond. Thus, we can discuss hydrogenation and especially fluorination as the method for production of chemically stable *sp*-magnetic materials.

Passivation of the surface by different species leads significant changes in electronic structure (fig. 25 and 26). In the case of fluorination and hydrogenation leading to the vanishing of the bandgap, this is corresponding with partial saturation of dangling bonds available for interactions with monoatomic species. In the case of the oxidation leading to the decreasing of the bandgap to the value of about 0.39 eV, this is in qualitative agreement with experimental results. There is a significant absorption variation (around 120 nm) obtained in the surface on the hydrogen atom of C_3N_4 (shown in fig. 28) compared with other surfaces. Similarly to the bulk, optical properties of the surface mainly depend on atomic structure and symmetry rather than the presence of defects and its further passivation. In general, optical functions of the surface are similar to the bulk with various defects.

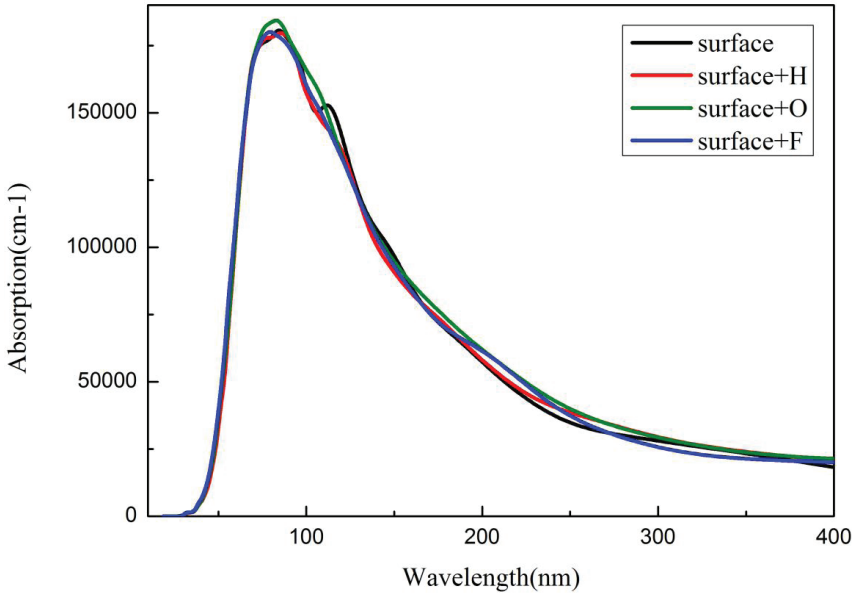


Fig. 28. Absorption function for surface of C_3N_4

For the modeling of the nanoparticles, we started our calculation from stoichiometric C_3N_4 structure inside empty box (fig. 29). Similar to the case of slab, we recognized active sites on the surface of the nanocluster and performed the modelling of its passivation. Formation energies were calculated by standard formula:

$$E_{form} = \frac{E_{products} - (E_{host} + mE_{mol}/2)}{m},$$

where E_{mol} is the energy of a single molecule in empty box, E_{host} in the total energy of the system before attachment of m atoms. Because only diatomic molecules were considered in our work, we divided energy of molecule by two.

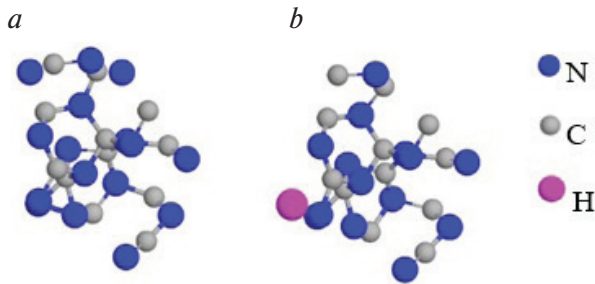


Fig. 29. Optimized atomic structure of C_3N_4 bare (a), and passivated by hydrogen (b) nanocluster

The Electronic structure of nanocluster evidences the presence of dangling bonds on the surface (fig. 30). Similar to the case of slab, we recognized active sites on the surface of the nanocluster and performed the modelling of its passivation. Negative sign and large magnitude of formation energies -4.40 eV, -6.99 , and -7.11 eV/atom evidence chemical activity of the cluster. Note that some atoms on the surface of nanoclusters can be detached in the process of passivation. Similarly, the surface passivation leads to visible changes in electronic structure (fig. 30 and 31).

Oxidation and hydrogenation lead to the formation of the indirect bandgap of 0.27 and 0.46 eV that is in qualitative agreement with experimental results. We can see that the absorption of nanoclusters of C_3N_4 (fig. 32) is different from surfaces, bulk, and vacancies spectrum. The nanoclusters of C_3N_4 elaborates that there is continues mountainous peaks (around 95 , 110 , 135 , and 175 nm) obtained in the below-UV region with low intensities. In contrast to the bulk and surface optical properties of the nanocluster, which are different (fig. 32). This deviates from the patterns typical for other bulkier systems caused by significant changes in atomic structure of nanoclusters (fig. 29).

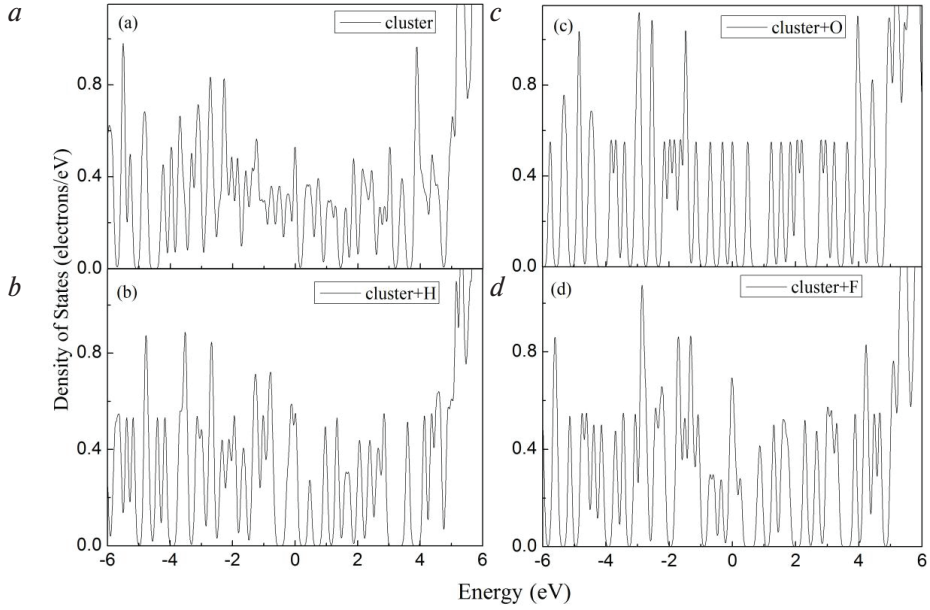


Fig. 30. Total densities of states of pristine (a) and passivated with hydrogen (b), oxygen (c) and fluorine (d) C_3N_4 nanocluster

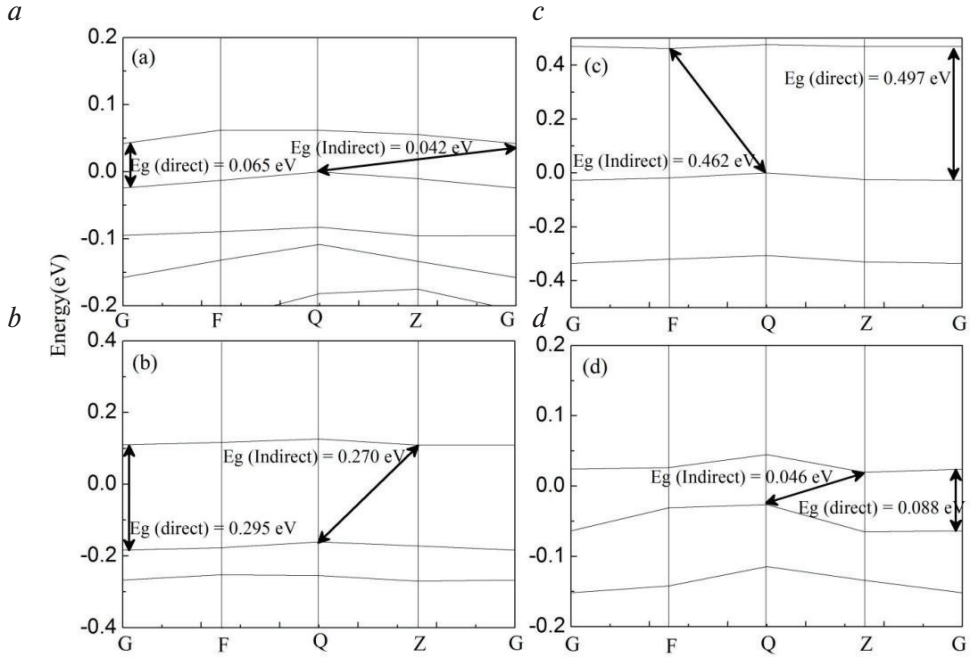


Fig. 31. Band structure of pristine (a) and passivated with hydrogen (b), oxygen (c) and fluorine (d) C_3N_4 nanocluster

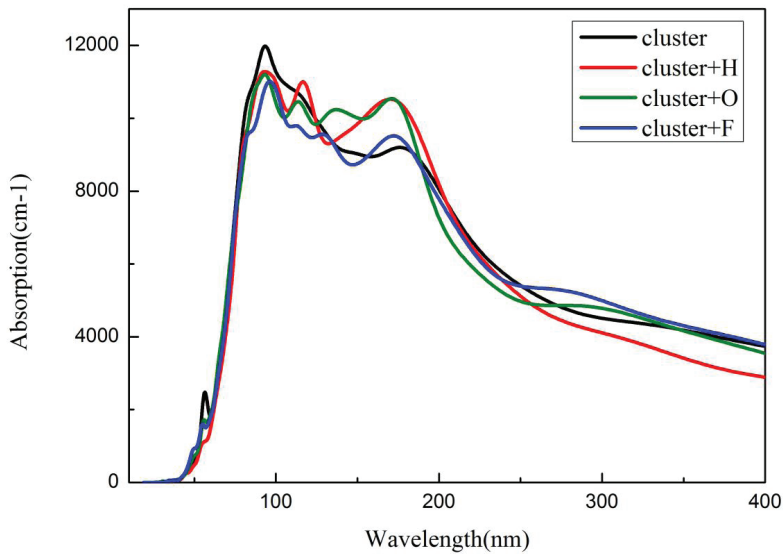


Fig. 32. Absorption function for nanoclusters of C_3N_4

The last work discussed the stability at ambient conditions and the physical properties of oxidized borophene sheets (BS). 2D materials beyond graphene is emerging area of current material sciences. Boron monolayers (borophene) is the one from this class. Despite more than 50 works in recent years about modelling structural composition and physical properties of this material theoretical evaluation of chemical stability was not performed. We make the step-by-step modeling of the oxidation of free-standing boron layers, the process of the oxidation will be exothermic and lead to the formation of foam-like boron oxide films with incorporation of boron clusters. The physical properties of oxidized borophene sheets (OBS) indicate that it possible application in areas of solar energy, sensors, coating and spintronic. Multiple structural phases of BS reported in the previous works. These structural phases have almost the same total energy per boron atom. This multiple structural forms of BS can be classified in several groups denoted by Greek letters. The most energetically favorable is so-called β and χ types of BS. The first type can be described as continuous BS with triangular lattice with the pairs of hexagonal pores nearby (fig. 33). Ne number of these pairs of hexagonal pores per unit of square can vary within this type. The second is the same triangular lattice with the lines of hexagonal pores (fig. 34). The distance between the pores can be different for BS of this type. Two structures (one from each class of BS) with minimal number of the atoms in the supercells have been chosen for the further modeling.

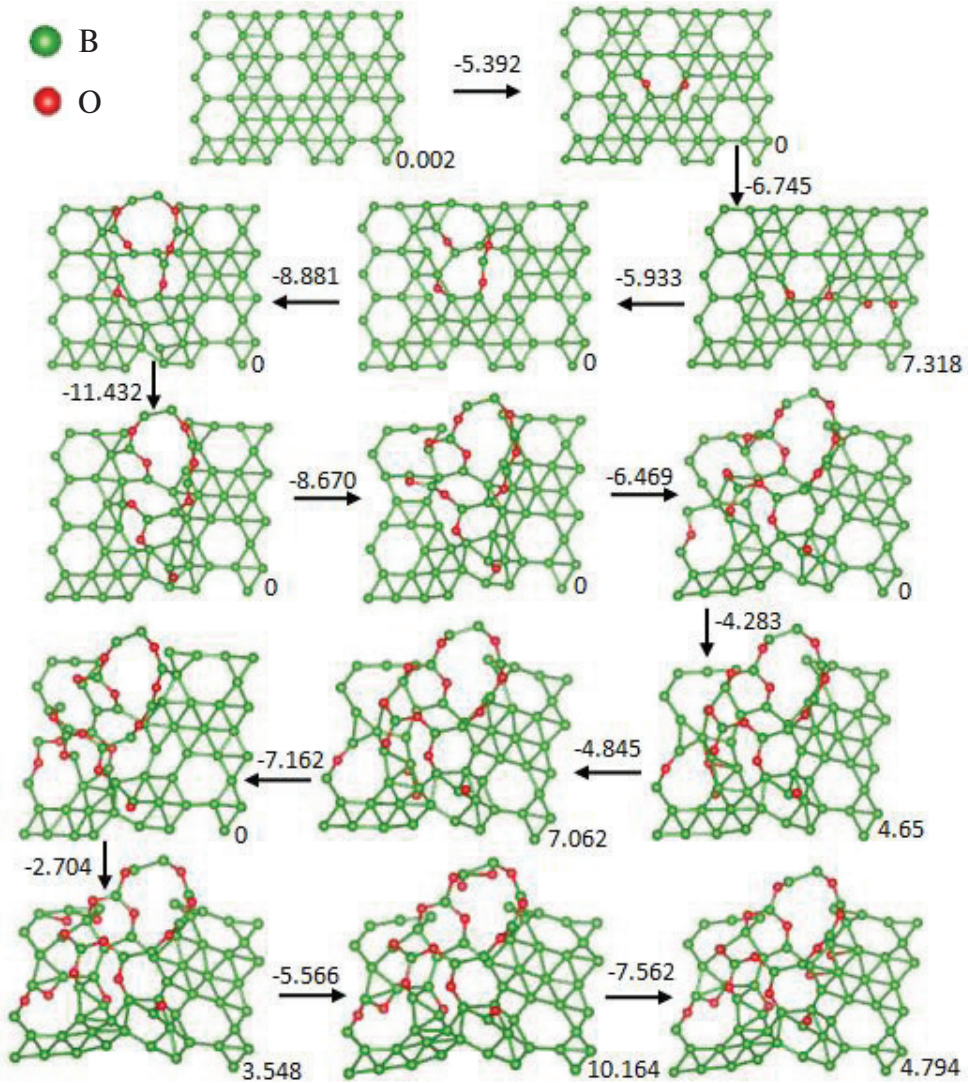


Fig. 33. Optimized atomic structure of the first steps of the oxidation process of boron sheet of β -type. The numbers near the arrows is formation energies, eV and numbers in the corner of the structures is total magnetic moment of the supercell, μ_B

For both types of studied BSs we have find that the first step of the oxidation will be decomposition of molecular oxygen on the edges of hexagonal pore (fig. 33, 34). For the check of the favorability of this process we performed the calculation of formation energy by standard formula:

$$E_{form} = E(host + guest) - [E(host) + E(guest)],$$

where $E(\text{host} + \text{guest})$ is the energy of the system after decomposition of the oxygen atom, $E(\text{host})$ is the total energy of the system before this process and $E(\text{guest})$ is the energy of oxygen molecule in ground (triplet) state in gaseous phase. Results of the calculations demonstrate that for both types of considered BSs this process is extremely energetically favorable. Because the magnitude of formation energy is several times larger than activation energy of the oxygen on pure and doped graphene the process should be barrierless.

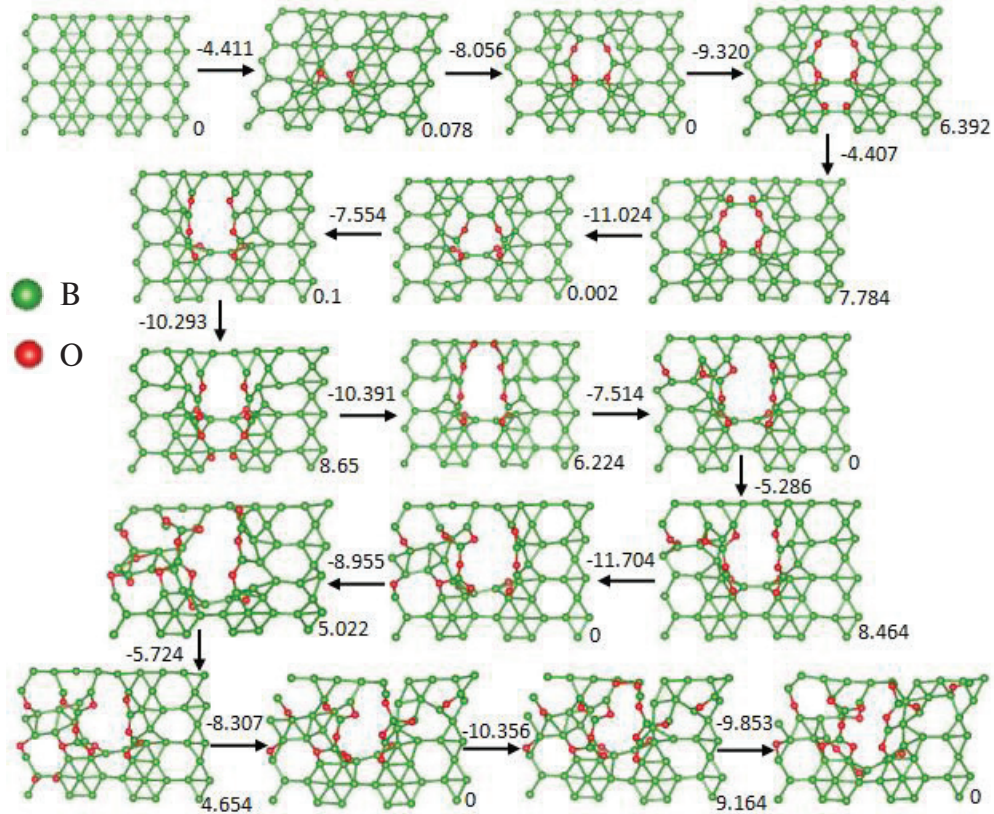


Fig. 34. Optimized atomic structure of the first steps of the oxidation process of boron sheet of χ -type. The numbers near the arrows is formation energies, eV, and numbers in the corner of the structures is total magnetic moment of the supercell, μ_B

Significant favorability of the first step of the oxidation suggest us to perform further modelling of step-by-step oxidation. Because distortion of the monolayer in result of the first step of the oxidation increase the number of non-equivalent pairs of atoms we considered only decomposition of the next oxygen molecules in vicinity of the hexagonal pores and on the boron

atoms with the largest out-of-plane distortions. Results of the calculations (fig. 33, 34) evidence similarity of the patterns of further oxidation for both types of BSs: oxidation continue first on the borders of hexagonal pores and then goes deeper in the areas of continuous triangular lattice. All steps of the oxidation process of both types of BSs is also significantly favorable. This energetic favorability persists when oxidation process turns from edges of the hexagonal pores into the areas of triangular lattice. Further steps of the oxidation are also energetically favorable and lead formation of foam-like structures in both considered types of BSs (see fig. 35). Note that in both studied structures in the process of oxidation occur formation non-oxidized boron cluster with atomic structure similar to B12. Based on results of the modelling that demonstrate similarity for two representative samples of different types of BSs can propose that our results are valid for all BSs.

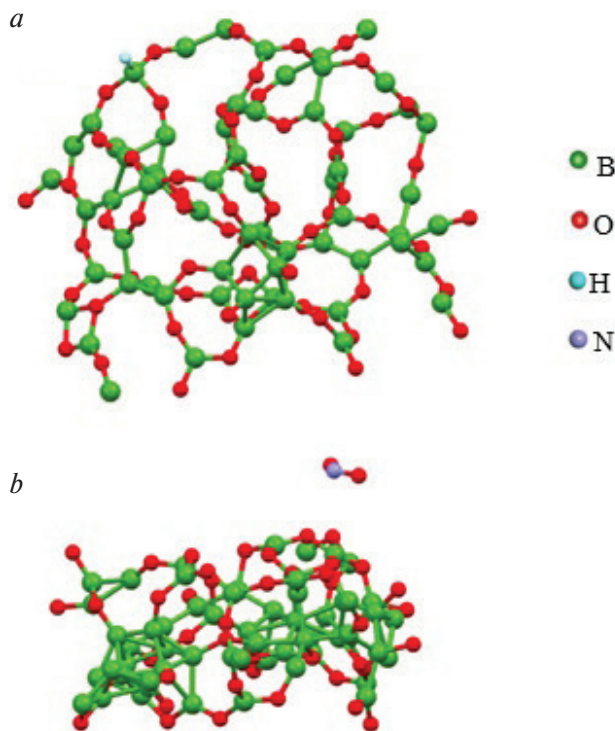


Fig. 35. Optimized atomic structure of totally oxidized boron sheet of β -type with magnetic center passivated by hydrogen atom (a) and totally oxidized boron sheet of χ -type with physically adsorbed molecules of NO_2 (b)

Therefore similarly to the phosphorene, BSs require fabrication of additional protective cover from chemically inert material (for example hBN). From the other hand oxidized BSs (OBSs) can be interesting by itself and further we provide evaluation of the properties of these materials that can be used in further applications.

Chemisorption is an adsorption in which an adsorbate molecule and an atom (or molecule) on a solid surface undergo electron transfer, exchange, or sharing to form an adsorption chemical bond.

For evaluate the most active sites for oxidation by molecular hydrogen we locate the oxygen atoms above the nearest boron atoms in different non-equivalent places of BSs and after optimization find the configuration with the lowest total energy.

In contrast to graphene where formation of epoxy groups does not induce any magnetic moments oxidation of both considered types of BSs provides appearance of dangling bonds which is the source of unpaired electrons. The cause of this difference is odd number of electrons in boron $2p$ shell. At early step of oxidation magnetic moments is rather large because adsorption of the oxygen atoms provides break of multiple bonds. The values of magnetic moments per supercell at early stages of the oxidation is non-integer because BSs remain metallic. Further oxidation until final step provides saturation of all dangling bonds in χ -OBS but surprising survival of magnetism ($1 \mu_B$ per cell) in β -OBS. Usually oxidation provide vanishing of sp -magnetism (also called $d0$ -magnetism) by saturation of all dangling bonds but in the case of β -OBS where special topology prevents passivation of magnetic center. Formation of this magnetic state in β -OBS is related with appearance of the states in vicinity of Fermi level (fig. 36).

The sharp peak is related with the single $2p^1$ electron localized on non-oxidized boron atom surrounded by oxidized boron atoms. Survival of the magnetic moment suggest the absence of the second boron atom suitable for the oxidation in vicinity of magnetic center. To evaluate magnetic interactions between remote magnetic centers we multiply the supercell along a -axis and calculate the difference between total energies of the systems with parallel and antiparallel orientation of the spins on magnetic centers. Calculated difference evidence that magnetic interactions between the centers is ferromagnetic. The magnitude of the energy difference between ferro- and antiferromagnetic configurations is 5 meV. Discussed magnetic moments in OBS can be eliminated by monovalent species. For the check of this possibility we modeled hydrogenation of boron atom with magnetic moment in β -OBS (fig. 35, a).

Saturation of dangling bond provides elimination of magnetic moment and appropriate features in electronic structure because now unpaired electron on $2p$ shell participate in covalent bond with $1s$ electron of hydrogen that provides shift down of the corresponding energy level (fig. 36).

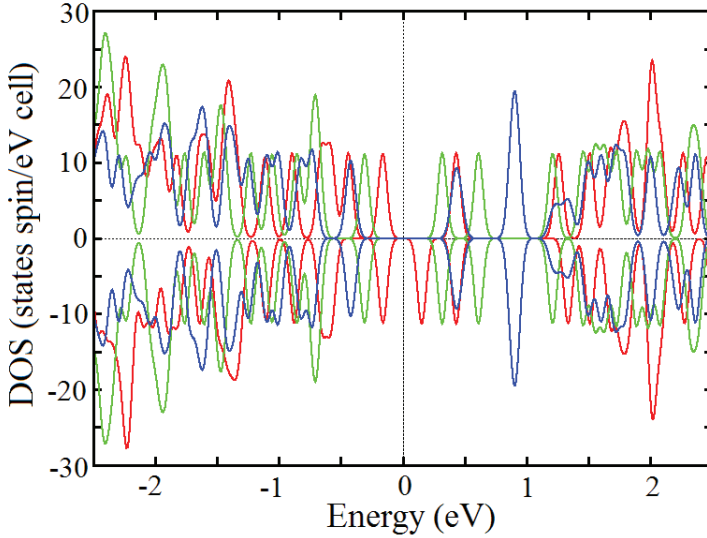


Fig. 36. Spin-polarized density of states of fully oxidized boron sheet of β -type (red line) and χ -type (blue line). Green line is corresponding with β -OBS after passivation of magnetic center by hydrogen (fig. 35, *a*). Charge density distribution in the part of oxidized β -OBS are shown on inset

In result of the hydrogenation of magnetic center the value of calculated within GGA approach bandgap increased from about 0.1 to almost 0.4 eV. Note that DFT provides underestimation of the bandgap. To estimate the values of the real bandgap we will used relation between GGA and experimental values discussed in the Ref. Thus the calculated value of 0.1 eV is corresponding with experimental value of about 0.3 eV and calculated 0.4 eV with the real bandgap of 0.8 eV. Note that discussed passivation is endothermic process and require the energy of +0.53 eV/H. Thus magnetism in OBS is chemically stable even at room temperature. This combination of air-stable ferromagnetism and narrow bandgap makes β -OBS prospective material for spintronic applications but further experimental exploration of the reproducibility of magnetism in OBS is required. In the case of non-magnetic χ -OBS the value of the calculated bandgap is larger (calculated value ~ 1 eV that is corresponding with the experimental values of order of 1.8 eV) which in combination of low weight and flexibility makes this

material attractive as material for solar cells. The multiple peaks around Fermi energy (between -2 and $+2$ eV) could be the source of multiple optical transitions that makes OBS optical-active material. The appearance of these peaks is related with formation of localized states of the electrons on bonds between non-oxidized boron atoms (see fig. 35 and 36). Partial oxidation provides break of the continuous web of the overlapping π -orbitals of boron atoms that lead to the opening of the bandgap. Thus the number of the peaks near Fermi level and the distance between the peaks depends from initial atomic structure of borophene that guide oxidation process and amount of non-oxidized boron atoms and as results localized $2p^1$ states near Fermi level.

The next step of our survey of the physical and chemical properties of OBS is the study of the conditions of adsorption of various molecules on both studied types of OBS and influence of the adsorption on electronic structure. In our modelling we considered three types of the adsorbants — nitrogen dioxide, water and hydrogen. First we calculated enthalpy of adsorption by the same formula that was used for the calculation of the formation energy. Results of calculations (see tab. 3) demonstrate robust adsorption of nitrogen dioxide and water on β -OBS and less stable adsorption on χ -OBS.

Table 3

The enthalpies of adsorption, eV/mol, of selected gases on OBSs

Adsorbant/Substrate	β -OBS	χ -OBS
NO ₂	-0.357	-0.170
H ₂ O	-0.386	-0.119
H ₂	-0.008	-0.059

For the hydrogen molecule stable adsorption will occur only at χ -OBS but the magnitude of the enthalpy of the process is rather small. Unstable adsorption of hydrogen molecule on β -OBS provides no changes in electronic structure in vicinity of Fermi level. Contrary, all considered cases of the stable adsorptions provide visible changes in the positions and shapes of some peaks in vicinity of Fermi level that should change the intensity and perhaps quench some optical transitions (the key transitions are shown by arrows in fig. 37). In the case of β -OBS will occur blue shift in adsorption and in the case of χ -OBS red shift. Note that similarly to other boron nanostructures both studied OBS systems changes in the electronic structure is distinct for each type of adsorbed molecule therefore OBS can be proposed as sensing material with high selectivity. Adsorption of water provides appearance of

the states at about -0.6 eV that can create additional transitions. So we can propose OBS as chemically stable humidity sensors.

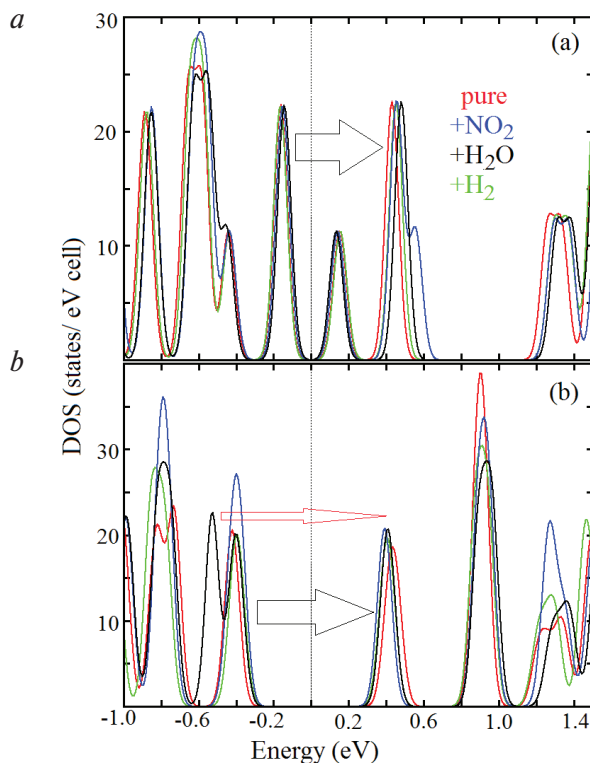


Fig. 37. Total densities of states of β -OBS (a) and χ -OBS (b) before (red) and after adsorption of nitrogen dioxide (blue), water (black) and hydrogen (green) molecules. Arrows are indicating possible optical transitions influenced by adsorption of the molecules

Questions

1. Briefly describe the basic content of local density approximation.
2. What is pseudopotential?
3. What is the exchange correlation?
4. What are the basic energy band calculation methods and their characteristics?
5. How to distinguish between direct band gap and indirect band gap in the energy band structure?

Conclusion

Density functional theory is a very active research direction. Increasingly accurate exchange-related energy functional approximations are being continuously developed. The density functional theory is presently the most successful approach to compute the electronic structure of matter. It provides us with a relatively efficient and unbiased tool with which to compute the ground state energy in realistic models of bulk materials and their surfaces. Density functional theory has been generalized to deal with many different situations: spin polarized systems, multicomponent systems such as nuclei and electron hole droplets, free energy at finite temperatures, superconductors with electronic pairing mechanisms, relativistic electrons, time-dependent phenomena and excited states, bosons, molecular dynamics, etc. From physics, chemistry, life sciences to emerging nanomaterials science, density functionals are becoming a standard research tool. By working with the charge density, density functional theory reaches a good balance between efficiency and accuracy. It is widely used in electronic structure calculations and other fields at condensed matter physics.

Reference

Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch // *J. Phys. Chem.* — 1994. — Vol. 98. — P. 11623–11627.

Ahmadivand, B. Ramezani Gated graphene island-enabled tunable charge transfer plasmon terahertz metamodulator / B. Ahmadivand, Z. Gerislioglu // *Nanoscale.* — 2019. — Vol. 11. — P. 8091–8095.

Autschbach, J. Calculating molecular electric and magnetic properties from time-dependent density functional response theory / J. Autschbach and T. Ziegler // *J. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 116. — P. 891–896.

Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98. — P. 5648.

Birch, Francis. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals / Francis Birch // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71. — P. 809–824.

Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born and R. Oppenheimer // *Annalen der Physik.* — 1927. — Vol. 389. — P. 457–484.

Boukhvalov, D. W. Chemical functionalization of graphene / D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2009. — Vol. 21. — P. 344205.

Boukhvalov, D. W. Defect-induced ferromagnetism in fullerenes / D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson // *Eur. Phys. J. B.* — 2009. — Vol. 68. — P. 529–535.

Carbon Dots Dispersed on Graphene / SiO₂/Si: A Morphological Study / G. Faggio, A. Gnisci, G. Messina [et al.] // *Phys. Status Solidi A.* — 2019. — Vol. 216. — P. 1800559.

Defect energy levels in HfO_2 high-dielectricconstant gate oxide / K. Xiong, J. Robertson, M. C. Gibson and S. J. Clark // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87. — P. 183505.

Electrical Transport through Single-Molecule Junctions: From Molecular Orbitals to Conduction Channels / J. Heurich, J. C. Cuevas, W. Wenzeland, G. Schön // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Vol. 88. — P. 256803.

Electronic structure, charge transfer, and intrinsic luminescence of gadolinium oxide nanoparticles: Experiment and theory / D. A. Zatsepin, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* — 2018. — Vol. 436. — P. 697–707.

First-principle studies of optical properties of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ternary mixed crystal / X. Lei, C. H. Wong, E. A. Buntov [et al.] // *Optik — International Journal for Light and Electron Optics.* — 2019. — Vol. 178. — P. 691–697.

Grabowski, B. Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum / B. Grabowski // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 134106.

Hasnip, P. J. Ab initio studies of disorder in the full Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ / P. J. Hasnip, J. H. Smith, V. K. Lazarov // *J. Appl. Phys.* — 2013. — Vol. 113, 17B. — P. 106.

Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136. — P. B864–B871.

Jaffe, J. E. Ab initio high pressure structural and electronic properties of ZnS / J. E. Jaffe, R. Pandey and M. J. Seel // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47. — P. 6299–6303.

Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones and O. Gunnarsson // *Rev. Mod. Phys.* — 1989. — Vol. 61. — P. 689–746.

Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch and M. C. Holthausen. — New York : WILEY, 2001. — 293 p. — ISBN 9783527303724.

Kohn, W. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn and L. J. Sham // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140. — P. A1133–A1138.

Koopmans, Tjalling. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms / Tjalling // *Physica. Elsevier.* — 1934. — Vol. 1. — P. 104–113.

- Parr, R. G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr and W. Yang. — Oxford, New York : Oxford University Press, 1989. — 333 p. — ISBN 0199878722.
- Perdew, J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew and A. Zunger // *Phys. Rev. B.* — 1981. — Vol. 23. — P. 5048–5079.
- Photoluminescence-Tunable Carbon Nanodots: Surface-State Energy-Gap Tuning / L. Bao, C. Liu, Z. L. Zhang, D. W. Pang // *Adv. Mater.* — 2015. — Vol. 27. — P. 1663–1667.
- Probing the bonding in nitrogen-doped graphene using electron energy loss spectroscopy / R. J. Nicholls, A. T. Murdock, J. Tsang [et al.] // *ACS Nano.* — 2013. — Vol. 7. — P. 7145–7150.
- Samara, G. A. Pressure induced phase transitions in some II–VI compounds / G. A. Samara and H. G. Drickamer // *J. Physical Chemistry Solids.* — 1962. — Vol. 23. — P. 457–461.
- Slater, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method / J. C. Slater // *Phys. Rev.* — 1951. — Vol. 81. — P. 538–390.
- Stability and magnetism of vacancy in NiO: a GGA+U study / W. B. Zhang, N. Yu, W. Y. Yu and B. Y. Tang // *Phys. J. B.* — 2008. — Vol. 64. — P. 153–158.
- Tailoring the Emission Color of Carbon Dots Through Nitrogen-Induced Changes of Their Crystalline Structure / L. Sciortino, A. Sciortino, R. Popescu [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2018. — Vol. 34. — P. 19897–19903.
- Theoretical description of the electrical conduction in atomic and molecular junctions / J. C. Cuevas, F. Pauly, J. Heurich [et al.] // *Nanotechnology.* — 2003. — Vol. 14. — P. R29–R38.
- Towards a theory of electrical transport through atomic and molecular junctions / J. C. Cuevas, J. Heurich, F. Pauly [et al.] // *Phase Transitions.* — 2004. — Vol. 77. — P. 175–189.
- Vosko, S. H. Ab Initio Calculation of the Spin Susceptibility for the Alkali Metals Using the Density-Functional Formalism / S. H. Vosko, J. P. Perdew // *Phys. Rev. Lett.* — 1975. — Vol. 35. — P. 1725–1728.
- β -C₃N₄ Nanocrystals: Carbon Dots with Extraordinary Morphological, Structural, and Optical Homogeneity / A. Sciortino, N. Mauro, G. Buscarino [et al.] // *Chem. Mater.* — 2018. — Vol. 30. — P. 1695–1700.

Educational edition

Lei Xue, Boukhvalov Danil Wladimirovich, **Zatsepin** Anatoly Fedorovich,
Shtang Tatyana Vladimirovna

**THE FUNDAMENTALS
AND APPLICATIONS
OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

Approved for printing on 29.10.2021. Format 70×100/16.
Offset paper. Digital printing. Conventional printed sheets 10.0.
Published pages 7.1. Print run of 30 copies. Order for 237.

The Publishing House of the Ural University
The Editorial and Publishing Department of UrFU PPC
5 S. Kovalevskoy Street, Yekaterinburg, 620049
Tel.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Printed in the Publishing and Polygraphic Center of UrFU
4 Turgeneva Street, Yekaterinburg, 620083
Tel.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Fax: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>